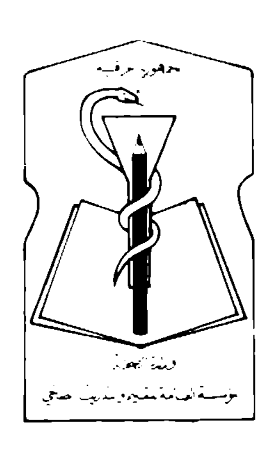


الكيمياء التحليلية

للصفوف الأولى
فرع مساعد مختبر ومعاون صيدلي

تأليف
فائق عارف غفور
مدير المختبرات في معهد المهن الصحية العالي ببغداد
ليسانس في الكيمياء



الكيمياء التحليلية

للصفوف الأولى

فرع مُساعد مختبر ومعاون صيدلي

تأليف

فائق عارف غفور

مدير المختبرات في معهد المهن الصحية العالي ـ بغداد

ليسانس في الكيمياء

المقــدمــة

وضع هذا الكتـاب وفق المنهج المقـرر، و يشتمل على مواضيع اساسية لا بد ان يلم بها الطالب في هذه المرحلة من الدراسة .

وقد قسم الكتاب الى قسمين رئيسين :

١ – القسم النظري الذي يتناول اهمية الكيمياء التحليلية ، وطرق التحليل الكمي والنوعي . تركيب الذرة والاواصر الكيمياو ية ، النظائر، انواع النظائر، تحضير النظائر، اهمية النظائر، التنقية ، طرق تنقية المواد الكيمياو ية ، المحاليل ، انواع المحاليل ، المحلول الحقيقي ، التعبير عن تراكيز المحاليل ، المحلول الغروي ، انواع الانظمة الغرو ية ، طرق تحضير المحاليل الغرو ية ، قانون فعل الكتلة ، تطبيقات قانون فعل الكتلة ، الحاصل الايوني للماء . الدالة الهيدروجينية (PH) واهميتها بالنسبة للكائنات الحية ، حاصل الاذابة ، المعادلات الايونية ، الدليل التعادل ، التأكسد والاختزال ، موازنة معادلة التأكسد والاختزال ، العوامل المؤكسدة والمختزلة التفاعلات الايونية والتوازن الايوني ، قانون التخفيف لاوستفالد . تأين حوامض متعددة القاعدة التحلل المائي النوعي والكمي للاملاح ، تأثير الايون المشترك ، المحلول الدارىء غير (المنظم) Buffes ، الانتشار، التنافذي الضغط التنافذي ، قوانين الضغط التنافذي ، اهمية التنافذ والضغط التنافذي ، تحضير المحاليل القياسية ، قياس الالوان ، جهاز سيكتروفوتومتر، قانونا (لمبرت) ، و(بيبر) . التحليل الوزني .

٢ – القسم العملي : يشتعل على ١٨ تجر بة في التحليل النوعي والتحليل الكمي (الحجمي والوزني) . ففيا يخص التحليل النوعي ركزنا على كيفية الكشف عن بعض الجذور والايونات السالبة ، اما في التحليل الكمي ركزنا على كيفية تحضير المحاليل القياسية ومعايرة بعض المركبات في تفاعلات التعادل وتفاعلات الاكسدة والاختزال وتفاعلات الترسيب في التجر بة الاولى يتعرف الطالب على الادوات والاجهزة المختزلة وكيفية استعمالها . اما التجر بة الثانية تخص الميزات وكيفية وزن الموال الكيماو ية بالموازين الحساسة .

ففي التجر بة الثالثة والرابعة يتعلم الطالب كيفية الكشف عن بعض الجذور والايونات السالبة اما التجر بة الخامسة والسادسة تختص بتحضير محاليل قياسية حامضية وقاعدية ومعايرة الحوامض والقواعد بتفاعلات التعادل .

في التجربة الرابعة والثامنة والتاسيعة يتعلم الطالب كيفية ايجاد تركيز او كمية المركبات او العناصر في النموذج ، اما التجربة العاشرة والحادية عشر والثانية عشر والثالثة عشر كلها تعطى تفاعلات الأكسدة والاختزال ، وتحضير محاليل قياسية ليقص المركبات المؤكسدة والمختزلة .

والتجارب الباقية تهتم بإيجاد نسب العناصر في المركبات الكيمياوية اوفي النماذج .

الكيمياء التحليلية وأهميتها

Analytical Chemistry

تعنى الكيمياء التحليلية بتعين مكونات مادة مجهولة التركيب ونسبتها مستعينة بالطرق اللونية او الوزنية او الحجمية او الطيفية. ان للكيمياء التحليلية أهمية كبيرة في تطوير علم الكيمياء و باقي العلوم التي لها علاقة بالكيمياء حيث ان معظم قوانين الكيمياء تعتمد على نتائج التحليل الكمي و بواسطة التحليل الكيمياوي توصل العلماء الى معرفة تركيب الارض وما تحويه.

ان اكتشاف الخامات وفحص المواد المنتجة وتشخيص الامراض كلها وغيرها تحتاج الى التحليل الكيمياوي.

تصنيف الكيمياء التحليلية الى قسمين رئيسين هما:

١ ــ الكيمياء التحليلية النوعية: Qualitative analysis

تختص بتعيين نوعية مكونات المادة التي يراد تحليلها سواء كانت مركبا واحداً او مزيجاً من عدة مركبات دون الاهتمام بنسبها الكمية. ان الاسلوب المتبع في التحليل النوعي في الكيمياء غير العضوية هو الكشف عن الايونات الموجبة قبل الايونات السالبة ذلك للاسباب التالية:

أ ــ ان تعيين الايونات الموجبة اسهل من تعيين الايونات السالبة.

ب ــ معرفة الايونات الموجبة تساعد على تخمين نوعية الايونات السالبة فمثلاً اذا وجد ايون الكالسيوم في النموذج فلا يمكن ان نجد ايونات الكاربونات او الاوكسالات او الفوسفات لأنها تكون مع الكالسيوم مركبات غير ذائبة في الماء بينما يمكن ان نجد ايونات الكلوريد او البروميد او الايوديد او النترات وغيرها.

٢ ــ التحليل الكمي: Quantitative analysis

يختص بتحديد مقادير ونسب العناصر المكونة للمركب وفي هذه الطريقة يجب تنقية المادة المراد تحليلها من جميع الشوائب حتى لا تعطى نتائج خاطئة و يعتمد التحليل الكمي على قياس صفة من الصفات الفيزيائية او الكيميائية لذا تنقسم طرق التحليل الكمي الى الطرق الكيميائية والطرق الفيزيائية.

أ - الطرق الكيميائية: في هذه الطرق تحصل تفاعلات كيمياو ية و يشترط ان يكون التفاعل الكيمياوي سر يعاً و باتجاه واحد كما في المعادلة الآتية:

المادة المراد تعيين مقدارها + الكاشف ← نواتج معلومة الصيغة

ويمكن تقسيم الطرق الكيمياو ية في التحليل الكمي الى نوعين:

١ - الطرق الحجمية (التحليل الحجمي): بهذه الطر يقة يمكن معرفة تركيز المادة المجهولة بواسطة مادة معروفة الحجم والتركيز والتفاعلات التي تحصل في التحليل الحجمي هي:

أ - التفاعلات التي تعتمد على تركيز الايونات المتفاعلة وهي نوعين:

١ - تفاعلات التعادل (تفاعلات الحوامض مع القواعد) وهي تسحيح القواعد مقابل محلول حامض قياس يسمى (Acidemetry) او تسحيح الحوامض مقابل قاعدة قياسية (Alkalimetary) ان هذه التفاعلات هي عبارة عن اتحاد ايونات الهيدروجين التي تحررها الحوامض مع ايونات الهيدروكسيد الآتية من القواعد.

٢ - تفاعلات الترسيب اوْ تكو ين الايونات المعقدة: في هذه التفاعلات تكون النواتج فيها اما رواسب كما في تسحيح نترات الفضة مقابل محلول كلور يد الصوديوم كما في المعادلة الآتية:

$$AgNo_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNo_3$$

او تكو ين ايونات معقدة مثل تسحيح محلول نترات الفضة مقابل محلول سيانيد البوتاسيوم كما في المعادلة الآتية:

$$2KCN + AgNO_3 \rightleftharpoons K[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

ب - تفاعلات الأكسدة والاختزال:

هي جميع التفاعلات التي تحدث فيها تغييرات في عدد التأكسد اي انتقال الكترونات. و يكون احد المحلولين مؤكسدا والآخر مختزلاً، ومن العوامل المؤكسدة هي

برمنكنات البوتاسيوم ، ثاني كرومات البوتاسيوم ، كبريتات المنغنيز، ايودات البوتاسيوم. ومن العوامل المختزلة ثايوسلفات الصوديوم ، مركبات الحديدوز، مركبات القصديروز، اوكسيد الزرنيخوز.

٢ ـ الطرق الوزنية او التحليل الوزني:

فصل عنصر من مركب ما بصورة نقية ووزنه ، او بشكل مركب معلوم التركيب واستخراج وزن العنصر في المركب الناتج بمعرفة الاوزان الذرية للعناصر الأخرى الداخلة في تركيب المركب يسمى بالتحليل الوزني .

في التحليل الوزني يجب تحويل الجذر الحامض في المركب الى مركب ثابت وبأنقى صورة ممكنة ومعلوم التركيب يمكن وزنه بدقة . ان اكثر الطرق استعمالاً في المختبرات هي الطريقة الترسيبية .

الطريقة الترسيبية: في هذه الطريقة يرسب العنصر الموجود في المحلول على شكل مركب قليل الذوبان جداً في المحلول ، ثم فصل الراسب بالترشيح وتجفيفه ووزنه .

مثلاً عندما يراد حساب وزن الباريوم في مركب ما ، يعامل محلول المركب مع كمية وافية من محلول كبريتات الصوديوم فيتكون راسب ابيض من كبريتات الباريوم . يرشح المحلول خلال بودقة مسامية موزونة ثم يغسل الراسب وتجفف البودقة والراسب وذلك بالتسخين الى ١٥٠°م وبعد تبريد البودقة توزن بدقة وبطرح وزن البودقة من وزن البودقة والراسب نحصل على وزن الراسب ويمكن حساب وزن الباريوم في كبريتات الباريوم .

ب - الطرق الفيزيائية: هذه الطرق تعتمد على قياس صفة فيزيائية للمادة تتناسب مع تركيب المادة. ومن هذه الطرق:

١ ـ الطرق الضوئية .

٢ ـ الطرق الكهربائية .

٣ ـ الطرق الراديو كيميائية .

تركيب الذرة والأواصر الكيمياوية

الذرات هي الوحدات الاساسية في جميع التفاعلات الكيمياوية. يمكن اعتبار التفاعلات الكيمياوية اعادة توزيع وترتيب الذرات التي تستطيع ان تتحد بعضها او تنفصل من بعضها. قديما اعتبرت الذرة بانها غير قابلة للتجزئة لذلك سميت باسم (اتوم Atom) وتعني هذه الكلمة باللغة اليونانية غير قابلية للتجزئة. ولكننا نعلم الآن وكنتيجة للعديد من التجارب والاكتشافات ان الذرات تتكون من دقائق اصغر وانه بالامكان تجزئة الذرات.

تركيب الذرة:

تتركب الذرة من نواة تتركز فيها الشحنات الموجبة، و يدور حول النواة عدد من الالكترونات سالبة الشحنة مساو يا لعدد الشحنات الموجبة داخل النواة.

ان الالكترونات تتحرك ضمن الحيز المتاح لها حول النواة. ولما كان للنواة خواصا كهربائية ومغناطيسية، فهذا الحيز يمثل محصلة المجال الكهرومغناطيسي للنواة والالكترون. ان هذا الحيز من الفراغ يتخذ اشكالا مختلفة حسب مقدار الطاقة الكامنة. و يسمى هذا الحيز (بالاوربيتال).

ان الغلاف الرئيسي للالكترونات اما ان يتكون من اوربيتال واحد او ان يتكون من عدة اوربيتالات. وقد يكون هذا الحيز مشغولاإ بالكترون واحد او اثنين او قد يكون فارغاً. مثلا في ذرة الهيدروجين يكون الاوربيتال مشغولاً بالكترون واحد فقط.

اما نواة الذرة فتحتوي على البروتونات النيوترونات . وكل بروتون يحمل وحدة شحن موجبة. وعدد البروتونات في النواة يكون مساو ياً دائماً لعدد الالكترونات التي تحيط بالنواة، كتلة البروتون تساوي كتلة ذرة الهيدروجين. اما النيوترونات فهي تختلف عن البروتونات في انها متعادلة كهربائياً اي لا تحمل اية شحنة كهربائية. وكتلته تساوي كتلة البروتون. وتتصف النيوترونات بقدرتها على النفاذ خلال العناصر الثقيلة، كما لها القدرة على النفاذ الى نويات الذرات.

اما البوزوترونات التي تقع داخل النواة لها شحنة كهربائية موجبة وكتلتها تساوي كتلة الالكترون. وتتكون نتيجة سقوط الاشعة الكونية على بعض المواد.

الأواصر الكيمياوية

Chemical bond

لفهم الأواصر الكيمياوية علينا ان نعرف سبب اختلاف قابلية الذرات على التفاعل. و يتوقف سبب هذا الاختلاف على التركيب الاليكتروني لذرات هذه العناصر ولهذا فان معرفة عدد الاليكترونات وطريقة توزيعها خارج النواة والتركيب الاليكتروني سيساعدنا على تفهم خواص تلك الذرة في التفاعلات الكيمياوية.

إن التحولات والتفاعلات الكيمياوية ما هي الا تكوين اواصر كيميائية او كسرها لتكوين اواصر جديدة. اي بمعنى آخر التفاعلات الكيمياوية عبارة عن انتقال الالكترونات بين الذرات.

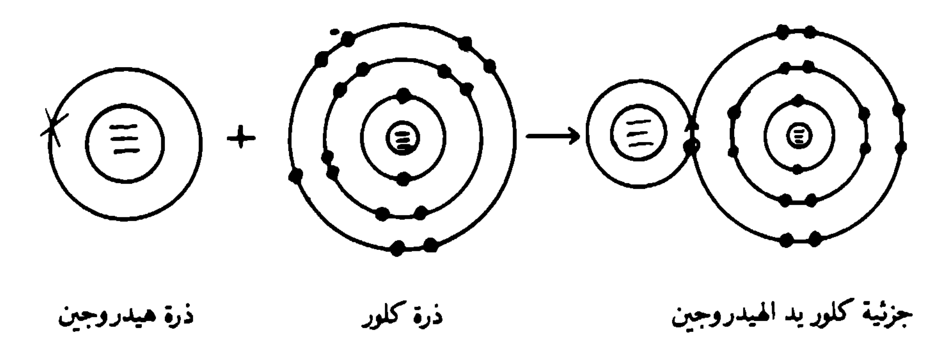
سبق وان قلنا ان الاوربيتال هو الحيز الكهرومغناطيسي الذي يتحرك فيه الالكترون.

ولو تصورنا وجود ذرتين منفصلتين لكل منها اليكترون واحد في اوربيتال الغلاف الخارجي يدوران حول نفسيهما باتجاهين متعاكسين، فانهما سيحاولان الازدواج في اوربيتال واحد عند اقتراب الذرتين في بعضهما و بذلك يتمكنان من ربط الذرتين معا و يطلق على هذا المزدوج الاليكتروني المتكون «بالآصرة الكيميائية» و يعتمد تحديد موقع الاوربيتال الجديد من الفراغ على السالبية الكهربائية للذرتين المتحدتين. فالسالبية الكهربائية لكل ذرة عبارة عن مدى ميل الذرة لجذب شحنة الكترونية نحوها. وعندما تقترب ذرتان من بعضهما لتكوين آصرة فان الذرة التي لها سالبية كهربائية كبيرة تسحب نحوها المسزدوج الاليكتروني اكثر من الذرة الأخرى. اي عندما يكون الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرتين كبيراً ينجذب المزدوج الاليكتروني نحو الذرة الاكثر سالبية كهربائية. اما اذا كان الفرق طفيفا أو معدوماً يبقى المزدوج الاليكتروني في الحيز بين الذرتين دون ان ينحاز لأحداهما تماما. واعتماداً على ذلك تكون الاواصر الكيمياوية على الانواع التالية:

١ ــ الأواصر التساهمية Covalent Bond :

عند اتحاد ذرتين يكون الفرق في السالبية الكهربائية بينهما قليلاً بحيث لا تستطيع اي من الذرتين جذب المزدوج الاليكتروني نحوها كليا ولذلك يشغل هذا المزدوج الاليكتروني اوربيتالاً عائداً لكلتا الذرتين، اي يكون الاوربيتال مشتركاً بينهما.

تسمى الأواصر الكيميائية المتكونة بهذه الطريقة اواصر كيميائية تساهمية باعتبار ان كلتا الذرتين ساهمتا في تكوين المزدوج الاليكتروني الذي يعود لكلتيهما و يسمى المركب من هذا النوع «مركبا تساهميا» .



ويمكن كتابة التفاعل كما يلي :

$$H\times + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow H\overset{\times}{\cdot}\ddot{Cl}: \quad \text{او} \quad H - Cl$$

٢ ــ الأواصر التساهمية المستقطبة Polar Covalent bond

اذا كان هناك فرق في السالبية الكهربائية لذرتين متحدتين بواسطة آصرة تساهمية ، فإن احتمال وجود المزدوج الاليكتروني الرابط بينهما في اية لحظة معينة في مكان اقرب لنواة الذرة ذات الكهربائية الاكبر. ونتيجة لذلك تكون الكثافة الاليكترونية حول الذرة ذات السالبية الكهربائية القليلة واطئة نسبياً ، اي ان الذرة الاولي تحمل شحنة سالبة صغيرة بينما تحمل الذرة الثانية شحنة موجبة ، وتصبح الجزئية اشبه بقضيب كهربائي مستقطب . تسمى الآصرة من هذا النوع (آصرة تساهمية مستقطبة) و يسمى المركب (مركبا تساهميا مستقطبا) مثل جزئية الماء وجزئية الامونيا .

$$\overset{-}{O}: \quad {}^{+}H - O - H^{+} \qquad\qquad \overset{-}{N}: \quad {}^{+}H,\ H^{+},\ H^{+}$$

جزئية الماء　　　　جزئية الامونيا

توضع الاشارة السالبة والموجبة في اعلى الرموز لتدل على اتجاه تجمع الاليكترونات .

٣ ــ الأواصر الايونية:

عند اتحاد ذرتين يكون الفرق في السالبية الكهربائية بينهما كبيراً يتمركز المزدوج الاليكتروني المتكون على الذرة ذات السالبية الكهربائية الاكبر، وتصبح هذه الذرة ايونا سالباً بينما تصبح الذرة الاخرى ايونا موجب الشحنة. وكما هو معروف ان الايونات ذات الشحنات المختلفة تتجاذب مع بعضها. فقوة التجاذب هذه بين هذين الايونين هو ما يعرف بالاصرة الايونية.

٤ ــ الأواصر التناسقية Coordinate Bonds

في الاواصر التساهمية مصدر المزدوج الاليكتروني هو كلتا الذرتين المتحدتين. غير ان في الأواصر التناسقية يكون مصدر المزدوج الاليكتروني فيها احدى الذرتين المتحدتين. فجزئية الامونيا مثلا تحوي مزدوجاً اليكترونيا غير مشترك متمركزا على ذرة النتروجين. واذا صادف ان اقتربت جزئية الامونيا من ايون الهيدروجين الذي لا يملك اي اليكترون خارجي فحينذاك يكون ايون الهيدروجين على اسعداد لأن يشارك النيتروجين في المزدوج الاليكتروني غير المشترك العائد لها مكونا ايون الامونيوم $[NH_4]^+$

```
             H                      H
             . x                    .x
H+   +   :  N  x  H  ──────>  H  :  N x.  H
           x  .                     .x
             H                      H
```

نرى من المعادلة ان مصدر مزدوج الآصرة التساهمية الجديدة هو ذرة النيتروجين. ويمكن كتابة ذلك كما يلي:

```
        H
        |
  H  —  N  ────> H
        |
        H
```

حيث ترمز بداية السهم الى الذرة التي منحت المزدوج الاليكتروني بينما ترمز نهاية السهم الى الذرة التي شاركت في المزدوج الاليكتروني. و يسمى هذا النوع من الأواصر (بالاواصر التناسقية).

النظـائــر
Isotopes

ذكرنا من قبل ان الذرة ما هي الا نواة مكونة من بروتونات والنيوترونات و يدور حولها عدد من الاليكترونات مساو ياً لعدد البروتونات.

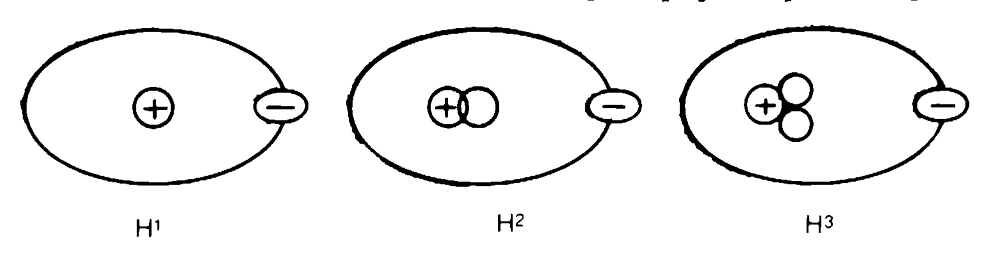
وبما ان الوزن الذري = عدد البروتونات + عدد النيوترونات

فيجب ان تكون الاوزان الذر ية ارقاماً صحيحةً، ولكن وجد ان اغلب الاوزان الذر ية لأغلب العناصر ليست مقادير صحيحة. والسبب في ذلك ان هذه الذرات غالباً ما تختلف في عدد النيوترونات الموجودة في نواتها وعند ذلك يكون مجموع عدد البروتونات والنيوترونات مختلفاً اي تختلف ذرات العنصر الواحد في عدد الكتلة (الوزن الذري).

وقد تمكن بواسطة بعض التجارب الحصول على انواع مختلفة من نفس العنصر والتي تختلف فيا بينها في الوزن الذري.

فمثلاً امكن الحصول على ٣ انواع من الرصاص ذات رقم ذري واحد هو(٨٢) ولكنها تختلف فيا بينها في اوزانها الذر ية (٢٠٦، ٢٠٧، ٢٠٨) والرصاص العادي خليط من هذه الانواع المختلفة من الرصاص ووزنه الذري يساوي (٢٠٧,١٩).

وطبيعي ان يكون لجميع هذه الذرات نفس الخواص الكيمياو ية ولكنها تختلف في بعض خواصها الفيز يائية وخاصة تلك التي لها علاقة مباشرة بالكتلة وتسمى هذه الانواع (بالنظائر) والرصاص ليس العنصر الوحيد الذي له اكثر من نظير واحد فللهيدروجين مثلا ثلا ثة نظائر: النظير الاول لا تحوي نواته نيوترونا، والنظير الثاني تحوي نواته نيوترونا واحداً، والنوع الثالث تحوي نواته نيوترونين كما مبين في الشكل ادناه.



الشكل: يبين نظائر الهيدروجين

و يشار لنظائر العنصر الواحد بان يذكر الرمز الكيميائي وعلى يساره الى الاسفل رقم يمثل العدد الذري وعلى يمينه الى الاعلى عدد الكتلة كما في الجدول ادناه:

اسم النظير	عدد البروتونات	عدد النيوترونات	الرمز المستعمل	الوزن الذري
هيدروجين اعتيادي	١	صفر	$_1H^1$	١
(يوتير يوثقيل)	١	١	$_1H^2$ او D	٢
ترتيوم	١	٢	$_1H^3$ أو T	٣

فالنظائر اذن انواع لذرات نفس العنصر، لها نفس العدد الذري، ولكنها تختلف في اوزانها الذرية. ونظائر العنصر الواحد متشابهة في خواصها الكيميائية ومختلفة في تلك الخواص الفيزيائية التي لها علاقة مباشرة بالكتلة. ولفصل النظائر يجب اجراء تجارب خاصة مبنية على ما قد يوجد بين هذه النظائر او بعض مركباتها من اختلاف في الصفات الطبيعية كاختلاف سرعة انتشار المركبات الغازية لجزيئات النظائر.

انواع النظائـــــر

١ ـ النظائر المستقرة Stable isotopes

لا يصدر عنها اي نوع من الاشعاع وتنتشر انتشاراً كبيراً في الطبيعة. تحضيرها صعب. تمتاز النظائر المستقرة بانها ثابتة التركيب اي ان عامل الوقت لا قيمة له بالنسبة للنظائر المستقرة.

٢ ـ النظائر المشعة Radioactive isotopes

في هذا النوع من النظائر تكون النواة غير مستقرة وتنبعث منها اشعاعات مختلفة. و يعزى عدم ثباتها الى ان هذه النواة تكون في مستوى طاقة عالية حيث تخسر جزءاً من طاقتها وتهبط الى مستوى اوطأ اكثر ثباتاً.

مثلا يمكن لنواة الترتيوم $_1H^3$ ان تثبت بأن يتحول احد النيوترونين فيها الى بروتون داخل النواة والكترون ينطلق خارج النواة بطاقة حركية معينة ويمكن كتابة هذا التحول بما يلي:

$$n \longrightarrow p + e$$

و بذلك تصبح النواة الجديدة محتوية على نيوترون واحد و بروتونين اي تصبح نظيراً للهيلوم كما في المعادلة

$$1H^3 \longrightarrow 2He^3 + e$$

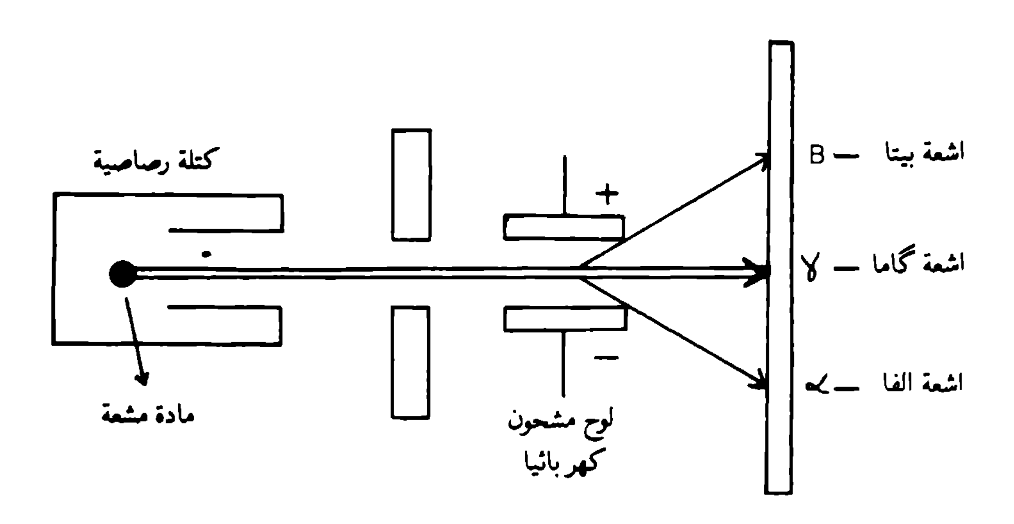
ليس الترتيوم الوحيد بين النظائر العديدة في خاصية نشاطه الاشعاعي، فهناك العديد من النظائر المشعة منها ما يوجد في الطبيعة ومنها ما يحضر اصطناعيا في المفاعلات النووية. ان اهم الاشعاعات الصادرة من النظائر المشعة هي:

١ - **اشعة الفا α rays**: عبارة عن دقائق موجبة الشحنة. وكل دقيقة من دقائق الفا عبارة عن نواة نظير الهيليوم ($2He^4$ ٤) المتكونة من بروتونين ونيوترونين و بذلك تكون شحنة دقيقة اشعة الفا تساوي شحنتين موجبتين و يرمز لها بالرمز $2He^4$.

وسرعتها تبلغ ٢٠,٠٠٠ ميل/الثانية، ولها القدرة على تأين الغازات. وقوة اختراقها للمواد صغيرة.

ب - **اشعة بيتا B-Ray**: دقائق اشعة بيتا عبارة عن دقائق سالبة الشحنة. يرمز لها $(_{-1}e^0)$ حيث ان الصفر يعني بأن وزن الاليكترون يساوي صفراً. ذلك لأن كتلته مقارنة بكتلة النويات (البروتون والنيوترون) صغيرة جداً يمكن اهمالها. سرعتها تبلغ ١٦٠,٠٠٠ ميل/ثانية وقدرتها على النفاذ خلال المواد اكبر من قدرة دقائق الفا.

جـ - **اشعة گاما γ ray**: هي اشعة كهرومغناطيسية شبيهة بالضوء ولكن بطول موجة قصيرة جداً، يساوي اطول الموجات المعتادة في الاشعة السينية. لها مقدرة كبيرة على النفاذ خلال المواد. وهي طاقة ليس لها كتلة ولا شحنة. وهذه الاشعاعات تختلف في سلوكها في المجال الكهربائي كما مبين في الشكل:



نلاحظ في الشكل سلوك اشعة الفا واشعة بيتا واشعة گاما في مجال كهربائي. فاشعة الفا موجبة الشحنة وكتلتها كبيرة تنحرف مقتربة من اللوح السالب. بينها اشعة بيتا سالبة الشحنة وكتلتها صغيرة تعاني انحرافاً كبيراً مقتربة من اللوح الموجب، اما اشعة گاما وهي اشعة كهرومغناطيسية عديمة الشحنة والكتلة فلا تنحرف في المجال الكهربائي.

تحضير النظائر ذات الاشعاع الصناعي: يمكن تحضير النظائر ذات النشاط الاشعاعي صناعيا بواسطة قذف ذرات العناصر الثابتة باشعاعات ذات طاقة عالية صادرة اما من المواد ذات النشاط الاشعاعي الطبيعي او من الاجهزة الخاصة التي تزود هذه الدقائق بطاقة عالية جداً مثل (السيكلوترون).

ولقد كان العالم رذرفورد اول من نجح في اجراء تفاعل نووي اذ قذف غاز النتروجين بدقائق اشعة الفا ووجد ان دقيقة واحدة استطاعت ان تخترق ذرة النتروجين وتستقر في نواتها، ونتيجة لذلك فقدت النواة المركبة الجديدة بروتوناً واحداً انطلق نحو الخارج.

نواة النتروجين + دقيقة الفا ـــــ نواة جديدة + بروتون

$$_{7}N^{14} \; + \; 2He^{4} \longrightarrow {}_{8}O^{17} \; + \; {}_{1}H^{1}$$

فإن (٧ بروتون + ٧ نيوترون) + (٢ بروتون + ٢ نيوترون) ـــــ (٨بروتون + ٩ نيوترون) + بروتون

يظهر من هذا التفاعل، ان النواة الجديدة تحوي ٨ بروتونات و٩ نيوترونات فهي اذن نواة نظير الاوكسجين $_{8}O^{17}$ يتضح من هذا التفاعل انه تفاعل بين نوى العناصر و يسمى هذا النوع من التفاعل (بالتفاعل النووي).

ومن أمثلة التفاعلات النوو ية لتحضير النظائر المشعة.

استخدام النيوترونات: للنيوترونات قدرة فائقة على اصابة نواة ذرات العناصر، لأنها لا تحمل شحنة كهربائية و بذلك لا تتأثر بشحنة الاليكترونات التي تحيط بالنواة. لذلك تستطيع ان تصل مباشرة الى النواة دون ان تعاني انحرافاً في مسارها كما يحدث لدقائق الفا او البروتونات.

فمثلاً اذا اصطدم نيوترون مع نواة داخل ذرة اليود التي عدد كتلتها ١٢٧ استقر النيوترون داخل النواة وتنتج عن ذلك تكون نظير لليود وزنه الذري ١٢٨ وتحررت الطاقة الزائدة على شكل اشعاع گاما

$$n^{1} + {}_{53}I^{127} \longrightarrow {}_{53}I^{128} + \gamma$$

هذا النظير الجديد لليود ذو نشاط اشعاعي وفترة نصف حياته تبلغ ٢٥ دقيقة فيشع خلال حياته القصيرة اشعة بيتا (الكترونات و يتحول الى نظير لذرة الز ينون حسب المعادلة التالية:

$$ {}_{53}I^{12} \longrightarrow {}_{54}X^{128} + {}_{-1}e^{0}$$

وتحضر النظائر المشعة النقية عادة بوضع كمية صغيرة من العنصر المطلوب او احد مركّباته في الفرن الذري من خلال فتحة اسطوانية و بذلك تتعرض المادة الى صدمات النيوترونات لفترة زمنية تكفي لتحو يل العنصر الى نظيرة المشع المطابِب. وعادة لا تتعدى هذه الفترة الزمنية بضع ساعات. ويمكن بهذه الطر يقة صناعة نظائر ذات مميزات خاصة من حيث خواصها الكيمياو ية وقوة نشاطها الاشعاعي.

عمر النصف او نصف الحياة Half life periods : هو الزمن اللازم لاستهلاك نصف ما كان موجوداً اصلاً من نو يات عنصر ذات نشاط اشعاعي وهو مقدار ثابت.

ولتوضيح ذلك نأخذ الكربون ١٤ مثالاً الذي عمر نصفه ٥٥٧٠ سنة ولنفرض اننا بدأنا بمقدار ١٦ ملغم من هذا النظير فيكون ما تبقى منه في فترات مختلفة كما موضح أدناه:

اعمار النصف	الزمن	مقدار كربون ١٤ الحقيقي
ن ٢/١	صفر	١٦ ملغم
ن ٢/١	٥٥٧٠ سنة	٨ ملغم
٢ ن ٢/١	١١١٤٠ سنة	٤ ملغم
٣ ن ٢/١	١٦٧١٠ سنة	٢ ملغم
٤ ن ٢/١	٢٢٢٨٠ سنة	١ ملغم
٥ ن ٢/١	٢٧٨٥٠ سنة	٠,٥ ملغم

وأعمار النصف للمواد المشعة مختلفة قد تكون قصيرة جداً او قد تطول الى سنين عديدة.

و يكشف عن النظائر المشعة بواسطة عدادات خاصة التي تقيس مقدار الاشعاعات الصادرة منها، ومن هذه العدادات عدادات جيجر Geiger Counter الذي اذا قرب الى احد النظائر المشعة فانه يسمع له ضربات خاصة تزداد بازدياد تركيز الاشعاعات.

استخدام النظائر المشعة في مجال الطب:

تستخدم النظائر المشعة للتشخيص والعلاج بصورة كبيرة. فقد امكن دراسة التمثيل الغذائي للحديد وذلك باعطاء الحديد المشع (حديد ٥٩) ضمن المواد الغذائية التي يتناولها الانسان. ووجد ان الحديد يمتص بواسطة الجسم عند الحاجة فقط، وكذلك وجد انه يختزن غالباً في الكبد والطحال.

واستخدمت النظائر المشعة ايضاً لتعيين حجم الدم ومقدار دفع القلب للدم ولتحديد مواقع الضيق في شرايين الانسان وذلك بأن يحقن المريض بسائل لنظير مشع كالصوديوم و يقاس النشاط الاشعاعي المنبعث من شرايين الجسم من نقط متتالية و يكشف مكان الضيق بمعرفة النقطة التي تنخفض بعدها الاشعاعات المسجلة على المقياس.

وتتمركز معظم استعمالات النظائر المشعة في العلاج حول تأثير الاشعة المنبعثة من هذه النظائر في الخلايا والأنسجة.

١ ـ علاج الغدة الدرقية:

اذا اصيب شخص ما بمرض الجويتر Goitre (مرض ازدياد نشاط الغدة الدرقية) الذي يتميز بتضخم الرقبة فانه يمكن علاجه باعطائه جرعات خاصة من اليود المشع اذ يحمله الدم الى انسجة الغدة الدرقية حيث يمتص وتنبعث منه اشعة بيتا اثناء انحلاله الاشعاعي تتلف بعضا من خلايا الغدة الدرقية فيقل نشاطها وتعود الى نشاطها الطبيعي. ولكن استعمال اليود المشع لم ينجح في علاج اورام الغدة الدرقية الخبيثة. وكذلك يستعمل اليود المشع في علاج الذبحة الصدرية.

٢ ـ علاج السرطان:

يستخدم الكوبلت المشع في علاج السرطان لان الاشعة المنبعثة منه لها القدرة على اتلاف الانسجة المصابة بالسرطان. و يستعمل البورون المشع في علاج خراجات المخ، حيث ان الاشعاعات المنبعثة منه لها المقدرة على قتل الأنسجة المصابة.

٣ ـ علاج مرض ازدياد الكريات الحمراء:

يستعمل الفوسفور المشع في علاج هذا المرض وكذلك في علاج الحالات المزمنة من سرطان الدم الابيض (اللوكيميا).

التنقيـــــة

تتم تنقية المركبات الكيمياو ية لغرض التحليل الكيمياوي بالطرق الآتية:

١ — طر يقة الترشيح Filtration

٢ — طر يقة الاستخلاص Extraction

٣ — طر يقة التبلور Crystallization

٤ — طر يقة التسامي SuBlimation

٥ — طر يقة التقطير والتقطير التجز يئي - Distillation - Fractional

طر يقـــة الترشيـــح

ان هـذه الـطـر يـقـة تـعـتـمد على قابلية الذو بان، فاذا كان احدى المادتين في المخلوط قابلة للـذو بـان في المـذيب والأخرى غير قابلة للذو بان في نفس المذيب. يؤخذ المخلوط مذابا في المذيب و يرشح فدقائق المادة المذابة تمر من خلال ورقة الترشيح مع دقائق المذيب بشكل محلول، وتبقى دقائق المادة غير الذائبة على ورقة الترشيح. و بتكرار هذه العملية عدة مرات يمكن فصل المادتين عـن بـعـضـهما بـصـورة نـقـيـة، ثم يـؤخذ المحلول الراشح و يسخن حتى يتبخر المذيب وتبقى المادة المذابة.

مـثـال مخـلوط من السكر والرمل فاذا استعمل الماء كمذيب. فمن الطبيعي يذوب السـكر في الماء و يبقى الرمل غير ذائب. فبعملية الترشيح يفصل محلول السكر عن الرمل، حيث تمر دقائق السكر الذاتية في الماء خلال ورقة الترشيح وتبقى دقائق الرمل على ورقة الترشيح. و يتبخر الماء وتبقى دقائق السـكر بصورة نقية في قعر الاناء.

طر يقـــة الاستخلاص
Extraction

اذا امتزج مادة سائلة مع أخرى سائلة وتكون محلول متجانس فهذا يدل على ان السـائلين لهما الـقـابلية على الامتزاج، مثل امتزاج الكحول مع الماء. ولكن عند مزج سائلين وتكون محلول غير

متجانس . فهذا يدل على عدم قابلية امتزاج احدهما في الثاني . مثل النفط مع الماء حيث تتكون طبقتين ، السائل الخفيف اي اقل كثافة في الأعلى والسائل الثقيل اي اكثر كثافة في الأسفل ويمكن فصل الطبقتين بعضهما عن البعض وذلك اما بسحب السائل الثقيل من الأسفل او بسكب السائل الخفيف العائم في قنينة أخرى وهناك جهاز خاص لفصل مكونات هذه المحاليل يسمى «بقمع الفصل Separatory Funnel » .

الماء هو احد المذيبات الذي يستعمل في عملية الاستخلاص و يعتبر داي ايثايل ايثر diethyl ether احد المذيبات العضوية المهمة الذي يستعمل في عملية الاستخلاص حيث انه قليل القابلية على الأمتزاج مع الماء والسبب في ذلك انه ذو عزم قطبي ضعيف . ومن الممكن تحسين فعالية هذا المذيب الى حد كبير وذلك باضافة ملح الطعام الى طبقة الماء الممزوج بداي ايثايل ايثر حيث ان ملح الطعام يسبب في ازدياد الصفة القطبية للمحلول التي تؤدي الى تقليل قابلية الامتزاج . لأنه كلما زادت الصفة القطبية للمادة قلت قابلية امتزاجها مع الماء .

وقد وجد ان الكحول الأثيلي الذي له قابلية الامتزاج مع الماء يصبح غير قابل للامتزاج وتكوين طبقتين عند اضافة كمية من كلوريد الصوديوم او كلوريد البوتاسيوم الى المحلول . ومن المستحسن استعمال مذيب يكون درجة غليانه واطئة في عملية الاستخلاص وذلك لكي يتبخر بسرعة .

في عملية الأتخلاص يذاب المركب او المخلوط في مذيب ثم يمزج المحلول مع مذيب آخر الذي لا يمتزج مع المذيب الأول ثم يرج الخليط و بعد ذلك يترك الى ان ينفصلان الى طبقتين . فاذا كان حجم المذيبان متساويان فان كمية المركب المذاب في كل طبقة من الطبقتين تتناسب تناسباً طردياً مع قابلية ذوبان المركب في ذلك المذيب ، وهذه النسبة بين تركيز المذاب في المذيبين يعرف بمعامل التوزيع Distribution Caefficient

مثال: من المعروف ان قابلية ذوبان الكافئين هي كالآتي:

المذيب	قابلية الذوبان في ١٠٠ غم من المذيب
الماء	٢,٢ غم
الكحول	١,٨ غم
الايثر	٠,٣ غم
كلوروفورم	١٣,٢ غم
نيزين	٥,٥ غم

ولما كان الكلوروفورم لا يمتزج مع الماء لذا فهو مذيب مثالي لاستخلاص الكافئين و يلاحظ في الجدول اعلاه قابلية ذو بان الكافئين في الكلوروفورم اكبر من قابلية ذو بان الكافئين في الماء بستة مرات.

اذا شبع ١٠٠غم من الماء بـ٢,٢غم من الكافئين واضيف ١٠٠غم من الكلوروفورم الى المحلول الكافئين المذاب في الماء يتوزع على الطبقتين طبقة الكلوروفورم وطبقة الماء و يكون تركيز الكافئين في كل طبقة يتناسب مع قابلية ذو بانه في ذلك المذيب.

و يلاحظ في الجدول ان لكل ٧ اجزاء من الكافئين يكون ٦ اجزاء في الكلوروفورم وجزء واحد في الماء فتكون كمية الكافئين في الماء والكلوروفورم كالآتي:

$٢,٢ \times \frac{٦}{٧} = ١,٨٩$ غم في الكلوروفورم

$٢,٢ \times \frac{١}{٧} = ٠,٣١$ غم في الماء.

ولكن اذا استعمل ٥٠غم من الكلوروفورم مع ١٠٠غم من الماء فيكون توزيع الكافئين بين الكلوروفورم والماء بنسبة ٣:١ لأن كمية الكلوروفورم هي نصف كمية الماء لذا تكون كمية الكافئين في الكلوروفورم والماء كالآتي:

$٢,٢ \times \frac{٣}{٤} = ١,٦٥$ غم في طبقة الكلوروفورم

$٢,٢ \times \frac{١}{٤} = ٠,٥$ غم في طبقة الماء.

واذا عاملنا هذه الطبقة من الماء المحتوي على ٠,٥غم من الكافئين بـ٥٠غم من الكلوروفورم الباقي فيتوزع الكافئين بين الكلوروفورم والماء وتكون كمية الكافئين في الكلوروفورم كالآتي:

$٠,٥٥ \times \frac{٣}{٤} = ٠,٤١$ غم في طبقة الكلوروفورم

$٠,٥٥ \times \frac{١}{٤} = ٠,١٣٨$ غم في طبقة الماء

فالكميتين من الكلوروفورم تحتوي على ٠,٤١+١,٦٥ =٢,٠٦غم وهذه الكمية تساوي ٩٤٪ من اصل كمية الكافئين، ولكن عند استعمال ١٠٠غم من الكلوروفورم لا يعطينا من الكافئين الا ٨٦٪ من اصل الكمية لذلك من المستحسن استعمال كميات قليلة من المذيب.

التبلور
Crystallization

هذه الطريقة تعتمد على خاصية المحلول المشبع الذي يحضر باذابة المذاب في مذيب ملائم وفي درجة حرارة مرتفعة وترشيح المحلول وهو حار، ثم يترك الراشح الى ان يبرد حيث يتبلور المذاب بصورة نقية و يفصل عن المذيب بالترشيح مرة أخرى. ويجب ان تتوفر الصفات المبينة ادناه في المذيب لعملية التبلور.

١ - يجب ان يذيب المذاب بسرعة وفي درجة حرارة مرتفعة.
٢ - يذيب المذاب فقط و ينفصل عنه في درجة حرارة واطئة.
٣ - لا يتفاعل مع المذاب.
٤ - يجب ان يكون سريع التبخر اي طيار لكي يزول عن البلورات بسهولة.

التسامي
Sublimation

هناك بعض المواد والمركبات الكيمياوية تتحول من الحالة الصلبة الى الحالة الغازية دون ان تمر بالحالة السائلة فهذه المواد تسمى بالمواد المتسامية.

المواد التي لها القابلية على التسامي هي تلك التي يصل ضغطها البخاري الى ٧٦٠ملم زئبق في درجة حرارة اقل من درجة انجمادها او انصهارها. وعملية التسامي تتم بوضع دورق مدور القاعدة والذي يحتوي على ماء بارد على فوهة بيكر يحتوي على المادة المتسامية، ثم يسخن البيكر بواسطة حمام رملي او مائي حيث تبدأ المادة بالتسامي وتتجمع بصورة نقية على جدار الدورق الخارجي وجدار البيكر الداخلي

التقطير والتقطير التجزيئي

Distillation - Fractional distillation

عملية التقطير هي تحويل المادة من الحالة السائلة الى الحالة الغازية ثم تكثيفها ثانيّة اي ارجاعها من الحالة الغازية الى السائلة. كل مادة كيمياوية لها درجة حرارة معينة تكون فيها ضغطها البخاري مساويا للضغط الجوي. وتعرف هذه الدرجة بدرجة الغليان.

مثلاً درجة غليان الماء النقي ١٠٠مْ اي في هذه الدرجة يتحول الماء من الحالة السائلة الى الحالة الغازية لأن ضغط بخاره يكون مساويا للضغط الجوي في هذه الدرجة.

لذا فمن الممكن الاعتماد على الإختلاف في درجات غليان المواد لفصل بعضهم عن البعض بعملية التقطير التجزيئي.

المحـاليـل
Solution

المحلول هو خليط متجانس لمادتين او اكثر والذي يمكن تغيير نسب مكوناته حسب حدود معينة وتعتبر المادة الاكبر كمية هي المذيب والاقل كمية هي المذاب .

وفي معظم حالات الذوبان تنتشر اجزاء الجسم المذاب بشكل جزيئي او مجموعات جزيئية بين جزيئات المذيب مثل ذوبان السكر في الماء . كما ان هناك بعض المواد المذابة والتي ندعوها بالالكتروليتات تتأين عند ذوبانها الى ايونات موجبة وايونات سالبة .

تنقسم المحاليل حسب حالة المذيب والمذاب الى تسعة انواع :

١ - محلول الغاز في الغاز مثل الهواء .
٢ - محلول السائل في الغاز مثل بخار الماء في الهواء .
٣ - محلول الصلب في الغاز مثل غبار في الهواء .
٤ - محلول الغاز في الصلب مثل الهيدروجين في بلاتين .
٥ - محلول السائل في الصلب مثل امتصاص الفحم لبعض السوائل .
٦ - محلول الصلب في الصلب مثل السبائك .
٧ - محلول الغاز في السائل مثل المشروبات الغازية .
٨ - محلول الصلب في السائل مثل محلول السكر .
٩ - محلول السائل في السائل مثل مزج الكحول بالماء .

ان ذوبان مادة في مادة اخرى يتوقف على عدة عوامل منها طبيعة المذاب ، وطبيعة المذيب ، درجة الحرارة ، الضغط .

المحلـول الحقيقـي
True solution

هو محلول شفاف ، دقائق المذاب لا تشتت الضوء الساقط عليها ، هذه الدقائق اما هي بشكل جزيئات او ايونات لا يتخلف منها شيء عند الترشيح او التركيز ، لا يمكن رؤية دقائق المحلول الحقيقي حتى بالمجهر الخارق . من المحاليل الحقيقية محاليل المواد الصلبة في السائلة مثل

محلول السكر ان قابلية ذوبان مادة صلبة في السائل عبارة عن عدد الغرامات اللازمة من المادة الصلبة لاشباع ١٠٠غم من السائل المذيب في درجة حرارة معينة.

حسب هذا التعريف يمكن لكمية معينة من المذيب ان تستوعب كميات مختلفة من المذاب في درجة حرارة معينة وبذلك يمكن تحضير تراكيز مختلفة من المحلول الى حد الاشباع في نفس الدرجة الحرارية المعينة وعند ذلك يتكون المحلول المشبع حيث تكون دقائق المادة الصلبة المذابة ودقائقها غير المذابة في المحلول في حالة توازن حركي (ديناميكي). اي ان عدد دقائق المذاب التي تتبلور (تترسب) في اية لحظة زمنية يكون مساوياً لعدد الدقائق التي تذوب في نفس اللحظة.

ان قابلية ذوبان المواد الصلبة في السائلة تتوقف على عوامل متعددة اهمها:

١ - درجة الحرارة: تزداد قابلية ذوبان المادة الصلبة التي تسبب فقدان في حرارة المحلول بازدياد درجة الحرارة، بينما تقل قابلية ذوبان المواد الصلبة التي تسبب انبعاث الحرارة بارتفاع درجة الحرارة.

٢ - الرج والتحريك: تزداد قابلية ذوبان المواد الصلبة في السائلة بالرج والتحريك.

٣ - حجم دقائق المذاب: كلما كان حجم دقائق المادة المذابة صغيرة كلما ازدادت قابلية ذوبانها في الماء.

التعبير عن تراكيز المحاليل

في التحليل الحجمي تستعمل محاليل معينة تدعى بالمحاليل القياسية . والمحلول القياسي هو الذي يحتوي حجم معين منه على وزن معلوم من المادة المذابة.

انواع المحاليل القياسية:

١ - المحلول المولالي: هو المحلول الذي يحتوي ١٠٠٠غم من المذيب على وزن جزيئي غرامي من المادة المذابة. او عبارة عن عدد مولات (الوزن الجزيئي الغرامي) المذاب في عدد الكيلوغرامات من المذيب.

$$\text{المحلول المولالي} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{عدد كيلوغرامات المذيب}}$$

٢ - المحلول المولاري: هو المحلول الذي يحتوي اللتر منه على وزن جز يئي غرامي واحد من المادة المذابة. او عبارة عن عدد مولات المذاب في عدد التار المذيب. مثلاً اذا احتوى اللتر الواحد من المذيب على عشر الوزن الجز يئي من المذاب عبر عنه او. مول غرام/ لتر (M ٠٠١ ٥)

المحلول المولاري = عدد مولات المذاب / عدد التار المذيب

المول = وزن (غرام) / الوزن الجز يئي (غرام)

التركيز المئوي الوزني: هو عدد غرامات المذاب في ١٠٠ غرام من المذيب.

٤ - المحلول العياري (المكافيء): هو المحلول الذي يحتوي اللتر منه على مكافيء غرامي واحد من المادة المذابة و يرمز له بحرف N او (ع). مثلا اذا احتوى اللتر من المحلول على نصف المكافيء من المادة المذابة سمي المحلول بنصف عياري 0.5N اما اذا احتوى المحلول على خمسة امثال المكافيء الغرامي كان المحلول 5N .

مكافيء الحامض: هو الوزن الجز يئي للحامض مقسوماً على عدد ذرات الهيدروجين القابلة للابدال بفلز في جزئية واحدة من الحامض.

مكافيء الحامض = وزن الجز يىء للحامض / عدد ذرات الهيدروجين القابلة للابدال

مثلا مكافيء حامض الهيدروكلوريك = $\frac{١+٣٥,٥}{١}$ = ٣٦,٥غم

ان معظم الحوامض التي تستعمل في المختبرات توجد على هيئة محاليل مركزة يكون وزنه النوعي ونسبة الحامض المئوي معلومين. ولايجاد حجم الحامض النقي اللازم تخفيفه بغية تحضير عيارية معينة، يحسب وزن الحامض المذاب في ١ سم^3 من المحلول المركز و يتم ذلك:
وزن الحامض في ١ سم^3 = الوزن النوعي × النسبة المئوية (تكتب بكسر عشري)
ومن معرفة وزن الحامض النقي يمكن ايجاد حجم الحامض المركز اللازم لتحضير العيارية المعينة.

$$\text{حجم الحامض اللازم} = \frac{\text{الوزن المكافيء للحامض} \times \text{العيارية}}{\text{وزن الحامض في ١ سم}^3}$$

$$\text{حجم الحامض اللازم} = \frac{\text{الوزن المكافيء للحامض} \times \text{العيارية}}{\text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية للحامض}}$$

واذا كان المطلوب تحضير حجم معين من المحلول القياسي تضرب المعادلة الأخيرة في الحجم المطلوب ونقسمه على ١٠٠٠ سم^3

$$\text{حجم الحامض اللازم} = \frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{\text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية} \times ١٠٠٠}$$

بعد ايجاد حجم الحامض اللازم يخفف الى الحجم المطلوب في قنينة حجمية.

مثال: حضر ١٠٠ سم^3 من محلول حامض الكبريتيك او عياري.
اذا كان الوزن النوعي للحامض ١,٨٤ والنسبة المئوية للحامض ٩٥٪

$$\text{الوزن المكافيء للحامض} = \frac{\text{وزنه الجزيئي}}{\text{عدد ذرات الهيدروجين}} = \frac{٩٨}{٢} = ٤٩ \text{ غم}$$

$$\text{حجم الحامض اللازم} = \frac{\text{مكافيء الحامض} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{\text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية} \times ١٠٠٠}$$

$$\text{حجم الحامض اللازم} = \frac{٤٩ \times ٠,١ \times ١٠٠}{١,٨٤ \times ٠,٩٥ \times ١٠٠٠} = ٠,٢٨\ \text{سم}^٣$$

وعليه يقاس ٠,٢٨ سم^٣ من محلول الحامض ويخفف الى ١٠٠ سم^٣ في قنينة حجمية سعتها ١٠٠ سم^٣.

مكافيء القاعدة: هو الوزن الجزيئي للقاعدة مقسوماً على عدد مجاميع الهيدروكسيد القابلة للتأين في جزئية القاعدة

$$\text{مكافيء القاعدة} = \frac{\text{وزنها الجزيئي}}{\text{عدد مجاميع الهيدروكسيد القابلة للتأين}}$$

مثال: حضر ١٠٠ سم^٣ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,٥ عياري

$$\text{الوزن اللازم لهيدروكسيد الصوديوم} = \frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠٠\ \text{سم}^٣}$$

$$\text{الوزن اللازم لهيدروكسيد الصوديوم} = \frac{٤٠ \times ٠,٥ \times ١٠٠}{١٠٠٠} = ٢\ \text{غم}$$

يوزن ٢ غم من هيدروكسيد الصوديوم و يذاب في ١٠٠ سم^٣ من الماء المقطر في قنينة حجمية سعتها ١٠٠ سم^٣.

مكافيء الملح: هو الوزن الجزيئي للملح مقسوماً على عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة اثناء التفاعل الكيمياوي

$$\text{مكافيء الملح} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة}}$$

مثال: حضر ٥٠ سم^3 من محلول كلوريد الصوديوم ٠,٤ عياري

$$\text{الوزن اللازم لكلوريد الصوديوم} = \frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{\text{١٠٠٠ سم}^3}$$

$$\text{الوزن اللازم لكلوريد الصوديوم} = \frac{٥٠ \times ٠,٤ \times ٥٨,٥}{١٠٠٠} = ١,١٧ \text{غم}$$

يوزن ١,١٧ غم من كلوريد الصوديوم و يذاب في ٥٠ سم^3 من الماء المقطر في قنينة حجمية سعتها ٥٠ سم^3.

ادناه جدول بتراكيز الحوامض والقواعد

اسم الحامض او القاعدة	الوزن النوعي	النسبة المئوية وزنيا	عدد الغرامات في لتر	العيارية	عدد سم^3 من الحامض او القاعدة لاكماله لتر واحد للحصول على عيار واحد
حامض الهيدروكلوريك	١,١٩	٣٧	٤٤٠	١٢,١	٨٣ سم^3
حامض الكبريتيك	١,٨٤	٩٥	١٧٣٠	٣٦	٢٨
حامض النتريك	١,٤٢	٧٠	٩٩٠	١٥,٧	٦٤
حامض الخليك	١,٠٦	٩٩,٥	١٠٦٠	١٧,٤	٥٧
هيدروكسيد الامونيوم	٠,٨٨	٢٩	٢٥٠	١٥-١٧	٥٧-٦٧
هيدروكسيد الصوديوم المشبع	١,٥٠	٥٠	٦٠٠-٧٠٠	١٥-١٨	٥٧-٦٧
هيدروكسيد البوتاسيوم المشبع	١,٥٥	٥٠	٨٠٠	١٤	٧٠

المحاليـــل الغـــرويـــة

The Colloidal solution

اذا وضعنا كمية من مسحوق الطباشير في الماء نلاحظ ان المحلول يبدو متجانساً اثناء الرج، ولكن بعد تركه راكداً ينفصل مسحوق الطباشير عن المحلول و يستقر في قعر الاناء. يطلق على هذا النوع من الخليط (بالعالق Suspension) وهكذا فاذا مزجنا قليلا من الدهن مع الماء وتركناه فترة نلاحظ تكون طبقتين احداهما الدهن والأخرى الماء. يطلق على هذا النوع من الخليط (بالمستحلب Emulsion).

يمكن رؤية دقائق المحلول العالق او المستحلب داخل الماء بالعين المجردة او بالمجهر الاعتيادي، اما في المحلول الحقيقي كمحلول السكر لا يمكن رؤية او تمييز دقائق المادة المذابة بالعين المجردة او المجهر. لان هذه الدقائق المذابة اما ان تكون بشكل جزيئات صغيرة او ايونات، حيث ان قطر كل دقيقة من دقائق المادة المذابة في المحلول الحقيقي أقل من ١ ملليمايكرون، بينما قطر اية دقيقة من دقائق العوالق والمستحلبات از يد من ١٠٠ ملليمايكرون. (١ ملليمايكرون يساوي $١٠^{٦}$ ملم او $١٠^{٧}$ سم).

بين المحاليل الحقيقية والعوالق يوجد المحلول الغروي. حيث يكون قطر اية دقيقة من دقائق المحلول الغروي من ١-١٠٠ ملليمايكرون. فالغرويات اذن دقائق صغيرة جداً من مجموعات جزيئية تعوم في سائل لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة، ولكن بالامكان رؤيتها بالمجهر الخارق Ultramicroscope و يسمى مثل هذا النظام(نظام الانتشار Disperse system و يطلق على الدقائق المنتشرة في هذال النظام (بالطور المنتشر Dispersed phase وهو يقابل المذاب في المحلول الحقيقي. كما يسمى السائل الذي تنتشر فيه المادة الغروية (وسط الانتشار Dispersion Medium) و يدعى المحلول (بملا Sol).

انواع الانظمة الغروية: هناك ثمانية انواع من الانظمة الغروية حسب حالة الطور المنتشر ووسط الانتشار حيث يكونان اما صلب او سائل او غاز فتبعاً لذلك يتكون الانظمة الغروية التالية:

الطور المنتشر	وسط الانتشار	مثال
صلب	غاز	الدخان
صلب	سائل	محلول كبر يتات البار يوم
صلب	صلب	الزجاج الملون بدقائق المعادن
سائل	غاز	السحاب، الضباب
سائل	سائل	الحليب
سائل	صلب	الجيلي
غاز	سائل	رغوة الصابون
غاز	صلب	الاحجار التي تحتوي على فقاعات غاز ية

ولحد الآن لم تعرف انظمة غرو ية يكون فيها كل من الطور المنتشر و وسط الانتشار غازا.

و ينقسم الحل الصلب في السائل الى قسمين:

١ ــ الحل المحب للسائل Lyophilic

حله لزج للغاية اذ تتكتل في داخله الغرو يات بشكل جيلاتين مثل حامض السيليسيك، واوكسيد القصدير يك، الجيلاتين لا يترسب الا باضافة نسبة عالية من الالكتروليت اليه والتغير عكس اي يرجع الى الحالة الأصلية بازدياد كمية الماء وشحنة الحل تتغير حسب الوسط حيث تكون الشحنة موجبة في الوسط الحامضي وسالبة في الوسط القاعدي.

يمكن رؤ ية مخروط ضوئي تحت المجهر الخارق ولا يمكن رؤ ية دقائق الحل.

٢ ــ الحل الكاره للسائل Lyophobic sal

حله قليل اللزوجة مثل هاليدات الفضة و بعض كبر يتيدات الفلزات. يتخثر بمجرد اضافة مقدار قليل من مادة الكتروليتيه اليه و يكون التغير نهائيا ولا يرجع الى الحالة الاصلية باضافة الماء اليه، يحمل شحنات كهر بائية معينةالنوع ولا يمكن تغيرها الا بطرق خاصة. يمكن رؤ ية دقائقه براقة تحت الميكرسكوب الخارق. كما تكون الدقائق بحالة حركة سر يعة تعرف (بالحركة البراونية).

تحضير المحلول الغروي

هناك عدة مركبات عضوية كالنشأ والالبومين والبيض وغيرها تكون محاليل غروية بمزجها مع الماء.

ويحضر الحل اما بطريقة التكاثف Condensation method

او بطريقة التشتت Dispersion method

١ – طريقة التكاثف condensation method

أ – التحلل الثنائي double de composition

في الاحوال الاعتيادية يكون كلوريد الباريوم مع حامض الكبريتيك راسب ابيض من كبريتات الباريوم، ولكن اذا اضفنا كمية كبيرة من الكبريتات الى المحلول وخففناه مع التبريد يتكون محلول غروي من كبريتات الباريوم. كما في المعادلة الآتية:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

ب – التأكسد (Oxidation) عند امرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول ثاني اوكسيد الكبريت يتكون محلول غروي للكبريت كما في المعادلة الآتية:

$$H_2SO_4 + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O$$

جـ – الاختزال Reduction : يمكن تحضير محلول غروي للفضة او الذهب او اي فلز وذلك باختزال المحلول المخفف جداً لملح الفلز بواسطة مركب عضوي مختزل مثل فورمالديهايد.

د – التحلل المائي: عندما تتحلل الاكاسيد والهيدروكسيدات بعض الفلزات مائياً يتكون محلول غروي، كهيدروكسيد الحديديك.

هـ – تبديل المذيب Exchange of Solvent (س) تذوب في المذيب (أ) ولا تذوب في المذيب (ب) فاذا اضفنا كمية كبيرة من المذيب (ب) الى منحلول (س) المذاب في (أ) يمتزج المذيب (أ) بالمذيب (ب) و يتكون محلول غروي مثل محلول الكبريت في الكحول، فاذا اضيق كمية كبيرة من الماء الى المحلول يتكون محلول غروي.

طريقة التشتت Dipersion method

أ - التشتت الميكانيكي Mechanical dispersion

في هذه الطريقة تسحق الدقائق الكبيرة الى دقائق صغيرة الحجم بواسطة طاحونة خاصة.

ب - التجبن Peptization عامل التجبن عادة يكون محلول الكتروليت الذي له ايون مشترك مع المادة المراد تجبنه. مثلا يمكن تحويل راسب كلوريد الفضة الى محلول غروي باضافة محلول مخفف من نترات الفضة. وكذلك يمكن تحويل راسب كبريتيد الزرنيخوز الى محلول غروي باضافة محلول مخفف من كبريتيد الهيدروجين.

خواص المحلول الغروي

١ ـ الصفة الضوئية:

عند امرار حزمة ضوئية في محلول غروي بصورة افقية وننظر اليه بالمجهر الخارق من زاوية عمودية فانه يمكن مشاهدة نويرات ضوئية نتيجة تشتت الضوء من قبل الدقائق الغروية وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة (تندال Tyndall). وتندال هو اول من لاحظ ذلك.

وهذه الظاهرة تشبه ما يحدث اذا مر شعاع الشمس خلال ثقب صغير داخل غرفة معتمة مليئة بالغبار وهذه الظاهرة لا يمكن مشاهدتها في المحاليل الحقيقية.

وكذلك تشاهد ان الضوء المنعكس يتراقص و يومض باستمرار، فهذا يدل على حركة الدقائق الغروية، وهي حركة مضطربة الناجمة من اصطدام الطور المنتشر بدقائق وسط الانتشار وتعرف هذه الحركة (بالحركة البراونية Brawnian movement).

٢ ـ الصفات الكهربائية:

برهنت التجارب العلمية انه لو مرر تيار كهربائي في بعض الاحلال الغروية فان الدقائق الغروية تسير نحو احد القطبين مما يدل على ان هذه الدقائق تحمل شحنة كهربائية من نوع واحد بدليل سيرها جميعاً في اتجاه واحد وتسمى هذه الظاهرة (بالحمل الكهربائي Electraphoresis). ان التنافر الموجود بين هذه الشحنات المتماثلة يحول دون تكتل دقائق الانظمة الغروية وترسبها.

ومن المحتمل ان تكون الشحنة التي تحملها كل من الدقائق الغروية ناشئة عن امتصاصها لبعض الايونات من الحل او من تأين الدقائق الغروية الصغيرة نفسها عند تكونها Adsorption كنتيجة لاصطدامها مع بعضها او مع جزيئات الماء.

٣ ـ حجم الدقائق:

في المحاليل الغروية يتراوح قطر كل من دقائقها ٢٠-١٠٠ ملليمايكرون. وهذا الحجم لا يمكن رؤيته مباشرة. ويمكن رؤيته بالميكروسكوب الخارق. اما في المحاليل الحقيقة فيكون قطر الجزيئات او الايونات اقل من (١٢٠) ملليمايكرون. وفي المواد المعلقة يكون قطر الدقيقة اكبر من ١٠٠ ملليمايكرون.

٤ ـ اللزوجة Viscosity :

تتصف السوائل بخاصية السريان اذ تنتقل من مكان عال الى مكان منخفض وتختلف سرعة سريانها من سائل الى آخر، فالماء اسرع سريانا من الزيت لذلك يقال ان الاول اقل لزوجة من الثاني. اذا وضع سائل في انبوبة ضيقة فإن السائل لا يسري في الانبوبة كوحدة بسرعة واحدة. اذ تكون الطبقة الرقيقة الملامسة للجدران الداخلية للانبوبة ساكنة تقريباً بفعل قوة الالتصاق بين جزيئات السائل وجدران الانبوبة. وتتزايد السرعة كلما ابتعدنا عن جدار الانبوبة حتى تصل الى اقصى سرعة في وسط الانبوبة ثم تقل كلما اقترب من الجدار المقابل. وينتج من ذلك نوع من الاحتكاك بين طبقات السائل المختلفة يعمل على مقاومة الحركة وهذا الاحتكاك هو ما يطلق عليه اسم اللزوجة، كلما كانت قوة الاحتكاك كبيرة كلما كانت اللزوجة كبيرة وكلما قلت سرعة سريانه.

وتقدر اللزوجة بالزمن اللازم لانسياب سائل خلال انبوبة شعرية الى الوقت اللازم لانسياب الماء خلال نفس الانبوبة. ان لزوجة المحاليل الغروية اكبر من لزوجة الماء. مثلا لزوجة الدم ٣-٤ مرات لزوجة الماء.

٥ ـ خاصية اللنفاذ خلال الاغشية:

نظراً لكبر حجم الجزيء او الدقائق في المحاليل الغروية فانه لا يمكنها النفاذ خلال الاغشية نصف الناضحة مثل ورق الرق او ورق السلوفين، وبهذا تختلف عن المحاليل الحقيقية التي تتمكن دقائقها ان تمر خلال هذه الاغشية.

٦ ــ تأثير جهاز الطرد المركزي: (Centrifuge)

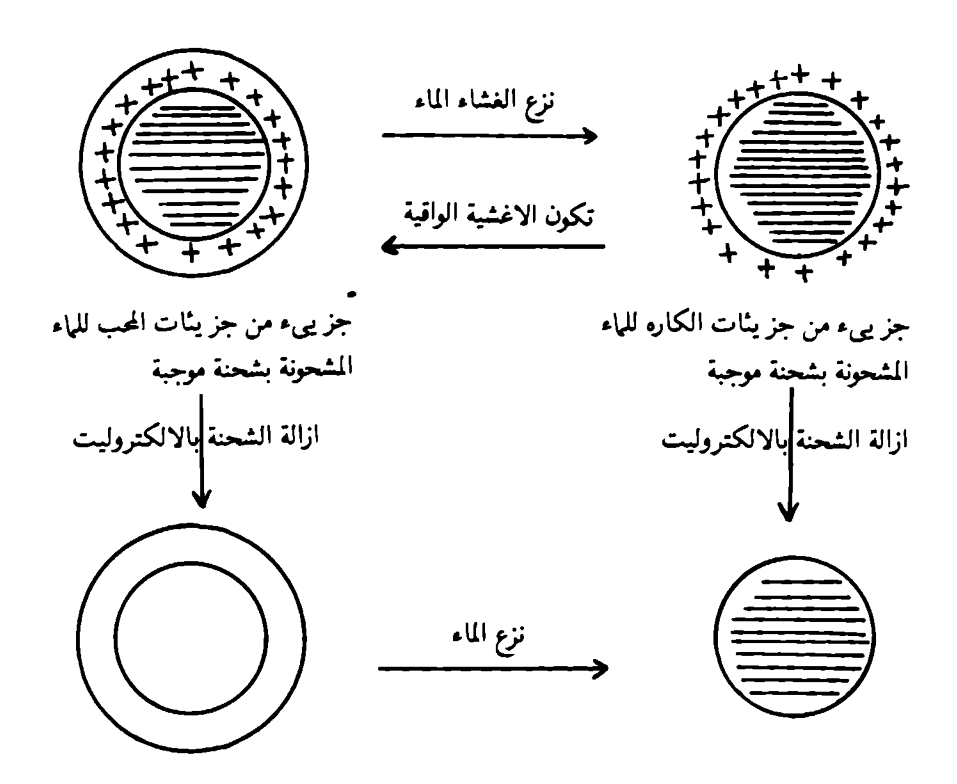
جهاز الطرد المركزي عبارة عن الة طرد مركزي تدور بسرعة عالية ويمكن بواسطة هذا الجهاز فرض قوة على الجزيئات الغروية المعلقة تعادل عدة آلاف المرات من وزنها ، فاذا كان المحلول يحتوي على نوعين من الجزيئات فان الجزيئات الثقيلة تنفصل قبل الجزيئات الخفيفة . وبذا يمكن فصل مخاليط الغرويات بعضها عن البعض .

ترسيب الغرويات بفعل المواد الالكتروليتية : بما ان دقائق الغرويات تحمل شحنات متماثلة ، لذا فانها تتنافر مع بعضها ، وهذه الشحنات اما ان تكون موجبة او تكون سالبة . ان الغرويات المحبة للماء تكون محاطة بطبقة من المذيب اما الغرويات الكارهة تكون غير محاطة بطبقة من الماء . فعند اضافة مادة الكتروليتية بمحلول غروي تتأين الى ايونات موجبة وايونات سالبة الشحنة . فهذه الايونات المشحونة تهاجم دقائق الغرويات المشحونة المعاكسة لها وتعادلها وينتج عن هذا انعدام التنافر بين دقائق الغرويات فتتجمع وتتكتل وتؤدي الى ترسب المادة .

مثال : عند اضافة كلوريد الصوديوم الى محلول غروي يتأين كلوريد الصوديوم الى ايونات الصوديوم الموجبة وايونات الكلور السالبة ، فاذا كانت شحنات الجزيئات الغروية موجبة فانها تتعادل مع ايونات الكلور السالبة بذا تنعدم التنافر بين الجزيئات وتترسب المادة .

الغرويات الواقية Protictive Colloid : قلنا ان الغرويات المحبة للماء lyophilic colloids لها ميل شديد نحو الماء وهي لا تتخثر الا باضافة كمية كبيرة من الالكتروليت ، ولا تظهر من دقائقها ظاهرة الحمل الكهربائي ، ولا يكون مخروط تندل الضوئي المنعكس عنها براقاً وتستعيد حالتها الغروية عند اضافة الماء اليها بعد التبخير حتى الجفاف . اما الغرويات الكاره للماء lyopholic Colloid تتخثر باضافة المواد الالكتروليتية اليها ، وتظهر على دقائقها ظاهرة الحمل الكهربائي ، ومخروطها الضوئي براق جدا ، وتظهر فيها الحركة البروانية بكل وضوح ، ولا تستعيد حالتها الغروية بأضافة الماء بعد التجفيف .

وفي حالة امتصاص غروي محب للماء من قبل غروي كاره للماء يتكون غشاء من الاول حول الاخير فيمنع تخثره ، وعليه يجب منع تكون مثل هذه الاغشية الواقية عندما يراد ترسيب الغروي كاره للماء وذلك بأكسدة الغروي المحب للماء بواسطة حامض النتريك المركز او بمادة مجففة كحامض الكبريتيك او الكحول .



أهمية الغرو يات:

١ - البروتو بلازم الحي يعتمد في تكو ينه وشكله على وجود المواد الغرو ية.

٢ - يرجع انتفاخ البروتو بلازم الى تشبع غرو ياته بالماء اما تقلصه فيرجع الى انفصال الماء عن غرو ياته.

٣ - كثير من المواد الهامة كالبروتينات والخمائر تعطى عند اذابتها محاليل غرو ية وفي تنقيتها تستعمل طر يقة التصفية Dialysis

٤ - الدم يعتبر محلولا غرو يا.

قانون فعـل الكتلـة
The law of massaction

ان سرعة التفاعل الكيمياوي تتناسب طردياً مع تركيز الكتل الفعالة لكل من المواد المشتركة في التفاعل الكيمياوي ونقصد «بالكتلة الفعالة» الجزء من المادة الذي يشترك في تفاعل كيمياوي في لحظة زمنية معينة. وقد تختلف الكتلة الفعالة لمادة ما اختلافاً بيناً عن الكتلة الموجودة فعلياً من تلك المادة في تلك اللحظة.

في حالة تفاعل الغازات مع بعضها وتكوينها نتائج غازية تملك جزيئات كل مادة من المواد المتفاعلة فرص متساوية للتفاعل مع جزيئات المواد الاخرى، وعليه تكون الكتلة الفعالة اذ ذاك عبارة عن عدد الجزيئات الغرامية من كل غاز في وحدة الحجوم وهي تتناسب بدورها مع الضغط الجزيئي لذلك الغاز. و ينطبق هذا القول على السوائل التامة الامتزاج ايضاً اذ تقاس الكتلة الفعالة لكل سائل بعدد الجزيئات الغرامية منه في وحدة الحجوم، وهي بذلك تتناسب مع التركيز الفعلي لكل من السوائل الموجودة في المزيج. التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة ممتزجة مع بعضها امتزاجاً تاما سمي «تفاعلات متجانسة» اما اذا لم تكن المواد المتفاعلة قابلة للاختلاط مع بعضها اختلاطاً تاماً سمي «تفاعلات غير متجانسة» كتفاعل مادة غازية مع مادة صلبة. في هذه الحالة يحدث التفاعل عند سطح المادة الصلبة فقط، وتكون الكتلة الفعالة للغاز متناسبة مع عدد جزيئاته التي تصطدم بسطح سنتمتر مربع واحد من المادة الصلبة، ولذلك فهي تعتمد على ضغط الغاز. ولا يكون لتغيير كتلة المادة الصلبة ولا للضغط الواقع عليها أثر في عدد الجزيئات الصلبة الموجودة في السنتمتر المربع من سطحها وعليه فان الكتلة الفعالة للمادة الصلبة تبقى ثابتة مع ثبوت درجة الحرارة.

نستنتج من ذلك ان سرعة التفاعل الكيمياوي تعتمد على عدد الاصطدامات التي تحصل بين جزيئات المواد المتفاعلة، فكل عامل يسبب ازدياد او تقليل عدد الاصطدامات بين الجزيئات المتفاعلة يسبب التغير في سرعة التفاعل الكيمياوي. ان سرعة التفاعل الكيمياوي تتأثر بعوامل عديدة منها:

١ – درجة الحرارة:

بأرتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة حركة الجزيئات ونتيجة لذلك يزداد عدد الاصطدامات بين الجزيئات، وتبعاً لذلك تزداد سرعة التفاعل، كما ان درجة الحرارة تزيد من عدد الجزيئات الفعالة التي تتمتع بطاقة تنشيط التفاعل.

٢ ــ العوامل المساعدة Catalysis

تتأثر التفاعلات الكيمياوية عند اضافة بعض المواد اليها، وهذه المواد قد تزيد او تنقص من سرعة التفاعلات. وقد اطلق اسم العامل المساعد على تلك المواد التي تزيد من سرعة التفاعل الكيمياوي، مثل ثاني اوكسيد المنغنيز الذي يزيد في سرعة تحلل كلورات البوتاسيوم الى كلوريد البوتاسيوم والاوكسجين.

واطلق اسم «العامل المساعد السالب» على تلك المواد التي تقلل من سرعة التفاعل الكيمياوي، مثل املاح القصدير التي تقلل من سرعة تفاعل كبريتيت الصوديوم مع الاوكسجين.

وهناك نوعان من العوامل المساعدة، النوع الاول يعمل على امدصاص المواد المتفاعلة بواسطة سطحه وتقريب بعضها عن البعض الى ان تتلامس وتتفاعل أطلق على هذا النوع (بالعامل المساعد التلامسي Contact Catalyst)النوع الثاني تكون مركبات وسطية مع المواد المتفاعلة ولا تلبث ان تتفكك هذه المركبات الوسطية بتفاعلها مع المادة المتفاعلة الثانية محرر العامل المساعد ومكونة نواتج التفاعل، مثلا اذا كانت سرعة التفاعل بين المادتين أ، ب بطيئة، يمكن ازدياد سرعة التفاعل بواسطة العامل المساعد (جـ). حيث يتحد (جـ) مع (أ) يكون مادة وسطية (جـ أ) ثم يتفاعل (جـأ) مع (ب) يتكون (أب) نلاحظ ان العامل المساعد (جـ) قام بنقل (أ) الى (ب) كما في المعادلات الآتية:

جـ + أ ⟵ جـ أ

العامل المساعد　　　　المادة الوسطية

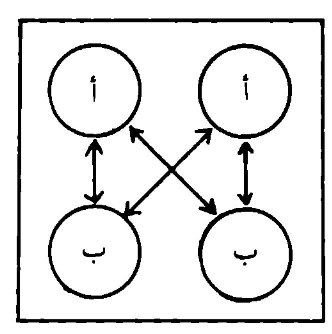
جـ أ + ب ⟵ أ ب + جـ

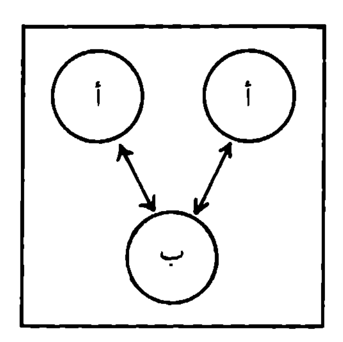
المادة الوسطية　　　　المادة الناتجة　العامل المساعد

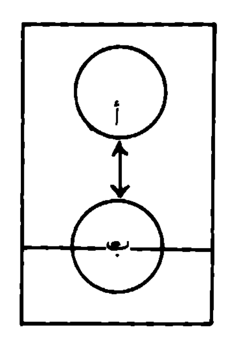
وقد اطلق على هذا النوع (بالعامل المساعد الناقل Carrier Catalyts)

٣ ــ تأثير تركيز المواد المتفاعلة:

ازدياد تركيز المادة المتفاعلة يزيد في فرص اصطدام جزيئاتها مع جزيئات المادة المتفاعلة الثانية، وهذا يؤدي الى ازدياد في سرعة التفاعل الكيمياوي، ويمكن توضيح ذلك بالرسم التخطيطي المبين ادناه:







رسم تخطيطي يوضح تأثير التركيز على سرعة التفاعل

نلاحظ في الرسم التخطيطي عند مضاعفة تركيز المادة المتفاعلة (أ) يصبح عدد اصطدامات جزيئات (أ) مع جزيئات مادة (ب) ضعف في فترة زمنية معينة، وعند مضاعفة تركيز المادتين المتفاعلتين (أ) و(ب) يصبح عدد الاصطدامات بين جزيئات المادتين اربعة اضعاف في فترة زمنية معينة.

في سنة ١٨٦٧م توصل العالمان (كولدبرغ، فيج Guldberg and Waage) الى ان لتركيز المواد المتفاعلة تأثير بين في سرعة التفاعلات الكيمياوية وعبرا عن ذلك بقانونها المعروف بقانون (فعل الكتلة Law of mass-Action)

التعبير الرياضي لقانون فعل الكتلة:

لو تفاعلت المادتان (أ) و(ب) لتكوين المادتين (جـ) و(د) فان سرعة التفاعل الكيمياوي في فترة زمنية معينة تتناسب طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة اي

$$س \propto [أ] \times [ب]$$

حيث (س) هي سرعة التفاعل الكيمياوي والعلامة تدل على التركيز الجزيئي الغرامي في وحدة الحجوم.

∴ س = ك × [أ] × [ب] في درجة حرارة ثابتة حيث ان (ك) مقدار ثابت يدعى (ثابت السرعة Velocity Constant

اذا اصبح تركيز المادة المتفاعلة (أ) ضعف كما في المعادلة المبينة ادناه:

٢أ + ب ـــــ ٢جـ

يكون القانون:

$$س = ك \times [أ]^{٢} \times [ب]$$

اما اذا كانت المواد المتفاعلة هي غازات فيكون التعبير الرياضي لقانون فعل الكتلة:

$$س = ك_{ص} \times أ^{ص} \times ب^{ص^{.}}$$

حيث ان ص مقدار الضغوط الجزيئية للغازات. اما في التفاعلات غير المتجانسة يهمل ضغط المواد الصلبة ويحسب ضغط المواد الغازية فقط عند تطبيق قانون فعل الكتلة عليها.

مثلا عند تفاعل غاز فلوريد الهيدروجين مع ثاني اوكسيد السليكون يهمل ضغط ثاني اوكسيد السليكون ويحسب ضغط غاز فلوريد الهيدروجين

$$SiO_2 + 4HF \rightleftharpoons 2H_2O + SiF4$$

حيث $س = ك_{ص} \times (HF)^{ص}$.

تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات العكسية:

من الحقائق المألوفة في الكيمياء ان التفاعلات غير العضوية هي تفاعلات آنية بوجه عام. فلو مزجنا مثلا محلولين مائيين متكافئي التركيز من كلوريد الصوديوم ونترات الفضة لظهر في الحال راسب ابيض من كلوريد الفضة فتنفصل بذلك الفضة والكلور عن المحلول انفصالا يكاد يكون تاماً ولكن هنالك عديد من تفاعلات أخرى تسير ببطء نسبي ولا تصل الى حد النهاية، اي لا يكون الناتج ١٠٠٪. فمثلاً عندما يمرر مزيج من حجمين متساويين من بخار اليود وغاز الهيدروجين في انبوبة مسخنة حتى الاحمرار او فوق مسحوق دقيق من البلاتين يتكون قليل من ايوديد الهيدروجين، ولو اجريت العملية نفسها على غاز ايوديد الهيدروجين لنتج كميات قليلة من الهيدروجين و بخار الماء. و يرجع سبب ذلك الى ان الهيدروجين عند هذه الدرجة من الحرارة يتحد باليود و يكون يوديد الهيدروجين، وان يوديد الهيدروجين المتكون يتفكك في نفس الوقت منتجاً الهيدروجين و يود، وعليه نحن في الواقع تجاه تفاعلين يحدثان في آن واحد كما في المعادلات الآتية

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

اذأ التفاعلات العكسية هي التفاعلات التي تتفاعل المواد الناتجة فيما بينهم لتكوين المواد المتفاعلة ثانية فلو تفاعلت المادتان (أ) و(ب) لتكوّنا المادتين (حـ) و(د) كما مبين ادناه:

أ + ب ⇌ حـ + د

فان سرعة التفاعل بين (أ) و(ب) عند بدء التفاعل تكون اكبر بكثير من سرعة التفاعل العكسي بين (حـ) و(د). و باستمرار التفاعل تنقض تراكيز (أ) و(ب) تدريجياً فتقل بذلك سرعة التفاعل، كما تزداد في نفس الوقت تراكيز (حـ) و(د) تدريجياً فتزداد سرعة التفاعل بينهما تبعاً لذلك حتى تصل الى وضع تتساوى عنده سرعة التفاعل بين المواد المتفاعلة (أ) و(ب) والمواد الناتجة (حـ) و (د) و يكون اذ ذاك قد بلغ التفاعل حالة الا تزان. فلو رمزنا لسرعة التفاعل بين (أ) و (ب) بـ(س) ورمزنا لسرعة التفاعل بين (حـ) و (د) بـ(سَ)

س = ك١ × [أ] × [ب]

سَ = ك٢ × [حـ] × [د]

وفي حالة التوازن يكون:

س = سَ

∴ ك١ × [أ] × [ب] = ك٢ × [حـ] × [د]

او ان

[حـ] × [د] / [أ] × [ب] = ك١ / ك٢

وبما ان (ك١) و (ك٢) هما مقداران ثابتان فإن حاصل قسمتها هو مقدار ثابت.

∴ [حـ] × [د] / [أ] × [ب] = ك

حيث ان ك تمثل ثابت التوازن Equilibrium Constant وتبقى قيمة ك ثابتة طالما بقيت ظروف التفاعل نفسها ولثابت توازن اي تفاعل كيميائي قيمة محددة في كل درجة حرارة فسواء ابتدأ التفاعل بين (أ) و (ب) او بين (حـ) و (د) فانه عند بلوغ حالة التوازن في درجة حرارة معينة نحصل على نفس القيمة لثابت التوازن. ولا تتوقف قيمة ثابت التوازن في درجة حرارة معينة على تراكيز او ضغوط المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، فمهما كانت كميات المواد المتفاعلة فان نسبة التراكيز الجزيئية (او الضغوط الجزيئية) لنواتج التفاعل الى التراكيز الجزيئية للمواد المتفاعلة مقدار ثابت عند ثبوت درجة الحرارة.

اذا يكون القانون العام لكل التفاعلات العكسية كالآتي:

ن١(م) + ن٢(ب) ـــ م١(حـ) + م٢(د)

$$\therefore \quad \frac{[\text{حـ}]^{\text{م١}} \times [\text{د}]^{\text{م٢}}}{[\text{أ}]^{\text{ن١}} \times [\text{ب}]^{\text{ن٢}}} = \text{ك في درجة حرارة ثابتة}$$

الحاصل الايوني للماء

The Ion product of water

إن من كل ٥٥٥ مليون جزئية من جزيئات الماء تتأين جزئية واحدة، لذا يعتبر الماء من المركبات ضعيفة التأين، ويمكن بيان تأين الماء بالمعادلة الآتية:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

يكون ثابت التوازن لهذه المعادلة حسب قانون فعل الكتلة هو:

عند ثبوت درجة الحرارة $K = \dfrac{[H^+]\ [OH^-]}{[H_2O]}$

وبما ان التأين ضعيف جداً لذا يكون تركيز جزيئات الماء كبيراً جداً مقارنة بتركيز ايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيل، لذا يعتبر تركيز جزيئات الماء ثابت، ومن المعادلة السابقة نجد ان:

$$[H^+]\ [OH^-] = [H_2O] \times K = K_w$$

حيث Kw مقدار ثابت يسمى بالحاصل الايوني للماء، وتقدر قيمته بـــ او ١٠^١٤ = $\dfrac{1}{100,000,000,000,000}$ وبما ان الماء النقي متعادل لذا يكون عدد ايونات الهيدروجين يساوي عدد ايونات الهيدروكسيل

اي: $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$

ولما كان تركيز ايونات الهيدروجين $[H^+]$ مضروبا في تركيز ايونات الهيدروكسيل $[OH^-]$ في اي محلول كان مقداراً ثابتاً وقدره ١٠^١٤ فان اية زيادة في تركيز ايونات الهيدروجين عن ١٠^-٧

تسبب تقليل في تركيز ايونات الهيدروكسيل بنفس القيمة التي زادتها ايونات الهيدروجين . مثلا اذا زاد تزكيز ايونات الهيدروجين واصبحت تساوي ١٠^{٤} فيكون تركيز ايونات الهيدروكسيل :

$$[H+] \times [OH-] = 10^{-14}$$

$$\therefore [OH-] = \frac{10^{-14}}{[H+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

وكلما زاد تركيز ايونات الهيدروكسيل في المحلول قل تركيز ايونات الهيدروجين بنفس القيمة ايضاً .

الدالة الهيدروجينية او الاس الهيدروجين (PH)

The hydrogen Ion exponent PH

سبق ان ذكرنا ان الماء مركب متعادل اذ يعطي كميات متساوية من ايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيل

$$[H+] = [OH-] = 10^{7} \text{ gr. ion/L}$$

اي ان تركيز ايونات الهيدروجين في الماء النقي يبلغ ١٠^-٧ غم ايون/لتر في درجة ٢٥ْم. بمعنى آخر كل ١٠ ملايين الغرام المكافيء من الماء يحتوي على غرام ايوني في كل لتر.

ترى انه من الصعب استعمال مثل هذه الارقام عند التعبير عن تركيز ايونات الهيدروجين كمكافيء غرامي/لتر. لذا اتفق علمياً على التعبير عن تركيز ايونات الهيدروجين بما يسمى الاس الهيدروجيني او الدالة الهيدروجينية (PH) . الذي يعرف بأنه مقلوب لوغاريتم تركيز ايونات الهيدروجين للاساس ١٠ اي:

$$PH = \frac{1}{\text{long } [H+]} = -\log \quad [H+]$$

(PH) هو اللوغارتم السالب لتركيز ايونات الهيدروجين.

وبهذه الطريقة اصبح من السهل التعبير عن جميعات درجات الحموضة او القلوية بارقام صحيحة محصورة بين الصفر و١٤.

مثلا في الماء النقي يكون:

$$PH = -\text{Long } [H+]$$

$$PH = -\text{long } 10^{7} = 7$$

انه في العادة يستعمل الاس الهيدروجيني ولا يستعمل الاس الهيدروكسيلي (POH) لان الاس الهيدروجيني يعبر بطريقة غير مباشرة عن تركيز ايونات الهيدروكسيل.

مثال: حامض النتريك عيارية ٠,٠٠١ فما قيمة PH

الحل:

$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$$

0.001 0.001 0.001

عندما يتأين الحامض يعطي عدد من ايونات الهيدروجين مساو يا لعيارية الحامض اي يكون تركيز ايونات الهيدروجين = ٠,٠٠١

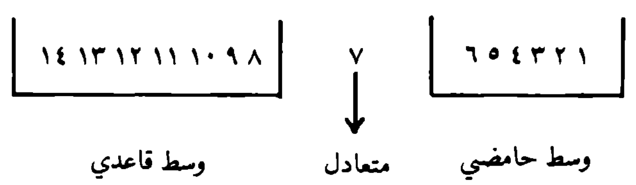
$$PH = -Long [H+]$$

$$PH = - long 10^{-3} = - (-3) = +3$$

وعندما يكون $[H^+]$ اكبر من 10^{-7} اي [10^{-6}، 10^{-4}...] غرام ايون في اللتر، تكون قيمة PH أقل من ٧.

و بالعكس اذا كان $[H^+]$ أقل من 10^{-7} اي [10^{-8}، 10^{-9}...] غرام ايون في اللتر، تكون قيمة PH اكبر من ٧.

اذا المحاليل الحامضية هي التي تكون فيها دالة حامضية المحلول (اي PH) اقل من ٧، والمحاليل القاعدية هي التي تكون فيها دالة حامضية المحلول اي PH اكبر من ٧.. اما قيمة ٧ فتعبر عن محلول متعادل.



مثال: جد قيمة PH في محلول حامض الهيدروكلوريك عياري ٠,٠١ وفي محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,٠٠١ عياري.

في حامض HCl العيارية ٠,٠١ يكون:

$$[H+] = 10^{-2}$$

$$PH = -Log [H+] = -log 10^{-2} = - (-2) = +2$$

في هيدروكسيد الصوديوم العيارية ٠,٠٠١ يكون تركيز ايونات الهيدروكسيل ٠,٠٠١ غم ايون لتر

$$[OH^-] = 10^{-3}$$
$$[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$$
$$[H^+]\,[10^{-3}] = 10^{-14}$$
$$[H^+] + \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{11}$$
$$PH = -\log [H^+]$$
$$PH = -\log [10^{-11}] = -(-11) = +11$$

«اهمية الاس الهيدروجيني بالنسبة للكائنات الحية»

يلعب الاس الهيدروجيني دوراً كبيراً في العمليات والتفاعلات التي تحصل في جسم الكائنات الحية.

فمثلا اذا تغير الاس الهيدروجيني الخاص بالدم فانه تحدث تغيرات خطيرة في الجسم قد تؤدي الى الوفاة مثلا زيادة قلوية الدم تؤدي الى ترسب الكالسيوم الموجود فيه مما يؤدي الى حدوث تقلصات مستمرة في الجسم.

والخمائر الموجودة في الجسم تعمل كلها في حدود اس هيدروجيني معين، فمثلا تكون خميرة الببسين نشطة عند اس هيدروجين يتراوح بين ١-٢، بينما تكون الخميرة غير فعالة عند اس هيدروجيني يتراوح بين ٨-١٠. وهناك بعض من البكتريا لا يعيش الا في وسط حامضي، وآخر لايعيش الا في وسط متعادل. ادناه جدول بالاس الهيدروجيني لبعض السوائل الموجودة في جسم الانسان.

السائل	الاس الهيدروجيني
الدم	٧,٣٥ — ٧,٢٥
العصارة المعدية	٢ — ١
العصارة المعوية	٧,٨ — ٧,٥
العصارة البنكرياسية	٨
اللعاب	٧,٥ — ٦,٥
الصفراء	٨—٧,٥

حاصـــل الاذابـــة

Solubility product

قلنـا سـابقاً ان المحلول المشبع هو المحلول الذي يكون فيه دقائق المادة الصلبة المذابة ودقائقها غير المذابة في حالة توازن حركي (ديناميكي) اي:

$$AgCl \rightleftharpoons AgCl$$

صلب غير ذائب   ذائبل في المحلول

و بتطبيق قانون فعل الكتلة يكون:

$$\frac{[AgCl]_{\text{ذائب}}}{[AgCl]_{\text{غير ذائب}}} = K_1$$

ومـن نـاحـيـة أخـرى تكون الجزيئات الذاتية في حالة توازن مع الايونات $\bar{Cl}, Ag^{+}$ لناتجة من تفكك جزء من AgCl اي:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl$$

و بتطبيق قانون فعل الكتلة على المعادلة يتيح:

$$\frac{[Ag+]\,[Cl-]}{[AgCl]_{\text{ذائب}}} = K_3 \qquad \text{................ (٢)}$$

ولما كان تركيز كلوريد الفضة غير الذائب في المعادلة رقم (١) يتغير تبعاً لتغير ضغط المحلول الذي هو مقدار ثابت لمحلول مشبع في درجة حرارة معينة فان المقدار AgCl الذائب يبقى ثابتاً تحت نفس الظروف تصبح المعادلة رقم (١) كالآتي:

$$\frac{[AgCl]_{\text{الذائب}}}{K} = K_1$$

$$[AgCl]_{\text{الذائب}} = K \times K_1 = K_2$$

وبالتعويض عن قيمة الذائب [AgCl] بما يساوي يكون:

$$\frac{[Ag+]\,[Cl-]}{K_2} = K_3$$

$$\therefore [Ag+]\,[Cl-] = K_2 \times K_3$$ مقداراً ثابتاً

وهذا الثابت الجديد يسمى بحاصل الاذابة (ل) نستنتج من ذلك بان حاصل اذابة اليكتروليت قليل الذوبان مثل AB في الماء او (مذيب آخر) يساوي حاصل ضرب تراكيز الايونات التي يطلقها الجزء الذائب من الاليكتروليت في المحلول مثل B^- ، A^+ اي يساوي [A+] [B-] .
فاذا كان الاليكتروليت ثنائي القاعدة فان الجزء الذائب يتفكك حسب المعادلة الآتية: [A] [B]

$$A_2B \rightleftharpoons 2A+ + B^-$$

ان حاصل الاذابة (ل) في هذه المعادلة يتساوى:

$$[A+]^2 \times [B-] = \text{ل}$$

يتضح مما سبق بيانه ان حالة الاشباع تحصل عندما يكون حاصل ضرب التركيز الايوني للالكتروليت المذاب مساو ياً لحاصل اذابة ذلك الاليكتروليت.

وعلى هذه القاعدة يمكن ترسيب المذاب بازدياد تركيز احد نوعي ايونات الاليكتروليت في محلول مشبع حيث يؤدي الى جعل حاصل ضرب التركيز الايوني اكثر من حاصل الاذابة لذلك الاليكتروليت فيسبب ترسب جزء من المذاب. و بالعكس فلوخفض تركيز احد الايونات يصبح حاصل ضرب التركيز الايوني اقل من حاصل الاذابة وهذا يسبب ذو بان كمية من المذاب.

مثلا يمكن ترسيب قسم من كلور يد الصوديوم او البوتاسيوم وذلك بامرار غاز كلور يد الهيدروجين او اضافة حامض الهيدروكلور يك الى محلول مشبع من الملح، وفي كلتا الحالتين نكون قد رفعنا تركيز ايونات Cl في المحلول اذ ذاك يصبح المقدار $[Cl^-][Na^+]$ اي حاصل ضرب التركيز الايوني اكثر من حاصل اذابة الملح فيترسب قسم منه الى قعر الاناء. تستعمل هذه الطريقة في تنقية الاملاح. وكذلك يستفاد منها في ترسيب كبر يتيدات الفلزات وفصلها الى طوائف تحليلية. و بالعكس يمكن اذابة قسم من الراسب بخفض تركيز احدى الايونات وذلك بتكوين ايون معقد مثل اضافة محلول يوديد البوتاسيوم الى محلول ملح الزئبقيك حيث يتكون راسب احمر من يوديد الزئبقيك، ولكن عند اضافة كمية وافرة او كبيرة من يوديد البوتاسيوم يذوب الراسب و يتكون محلول عديم اللون.

$$2KI + HgCl_2 \longrightarrow HgI_2 + 2KCl$$

راسب احمر

$$HgI_2 + 2KI \text{ -- } K_2[HgI_4]$$

في المعادلة الاولى يكون حاصل ضرب التركيز الايوني اكبر من حاصل الاذابة لذا يتكون الراسب.

ولكن عند اضافة كمية كبيرة من KI يتكون الايون المعقد $K_2[HgI_4]$ الذي يتأين الى ايون $2K^+$ وايونات HgI_4 ، نلاحظ ان Hg جزء من الايون السالب HgI_4 ولن يكون في المحلول بصورة حرة. وهذا معناه ان حاصل ضرب التركيز الايوني لأيونات Hg^{++} وايونات (-I) لن يصل الى حاصل الاذابة، فهذا يؤدي الى ذو بان الملح HgI_2 .

مثال: قابلية ذو بان كرومات الفضة ٠,٠٢٢ غم/لتر احسب حاصل الاذابة (الوزن الجز يئي لكرومات الفضة ٣٣٢غم).

$$Ag_2ClO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + ClO_4$$

$$[Ag^+]^2 \times [ClO_4] = K$$

$$Ag_2ClO_4$$

عدد المولات الذائبة = $\frac{٠,٠٢٢}{٣٣٢} = ٧ \times ١٠^{-٥}$

$$(7 \times 10^{-5})^2 \times (7 \times 10^{-5}) = 1.4\ 10^{-12}$$

مثال: قابلية ذوبان كلوريد الفضة في الماء في درجة ٢٠ْم هو ٠,٠٠١٩غم/لتر احسب حاصل الاذابة (الوزن الجزيئي) لكلوريد الفضة ١٤٣,٥غم.

عدد المولات الذائبة = $\frac{٠,٠٠١٩}{١٤٣,٥} = ١,٣ \times ١٠^{-٥}$ $\qquad AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

حاصل الاذابة = $[Cl^-] \times [Ag^+] = (١,٣ \times ١٠^{-٥})\ (١,٣ \times ١٠^{-٥})$

$= ١,٧ \times ١٠^{-١٠}$

المعادلات الايونية:—

من المعلوم ان الماء المقطر رديء التوصيل للكهرباء ولكن عند اذابة ملح الطعام او هيدروكسيد الصوديوم او اضافة حامض الكبريتيك فيه يصبح قادراً على امرار التيار الكهربائي تسمى (بالاليكتروليتات) Electirolytes وهناك مواد اخرى ليس لمحاليلها القابلية على امرار التيار الكهربائي تسمى (باللااليكتروليتات) Non-Electralyts والسبب في قابلية امرار التيار الكهربائي يرجع الى تأين المواد الاليكتروليتية عند اذابته في الماء الى ايونات موجبة وايونات سالبة.

ولما كان اكثر تفاعلات الكيمياء التحليلية يقع في محاليل مائية هي تفاعلات ايونية، والمعادلات التي تعبر عن هذه التفاعلات تسمى بالمعادلات الايونية فمثلا عند اضافة محلول كاربونات الصوديوم الى الماء العسر لازالة العسرة الدائمة يحصل التفاعل، ويمكن التعبير عن هذا التفاعل بالمعادلة الايونية الآتية:

$$2Na^+ + CO_3^{-} + Ca^{++} + 2Cl \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^- + CaCO_3$$

حيث ان كاربونات الكالسيوم قليل الذوبان وتأينه ضعيف جداً يمكن اهماله.

الـــدليـــل

(Indicator)

هـو مـركـبـات عـضـو ية حامضية او قاعدية ضعيفة يتغير لونها بتغير تركيز ايونات الهيدروجين الموجـود في المحـلـول ، لـذا فـهو يستخدم في عمليات التسجيح لتعين نقطة التعادل التي تتم باتحاد ايونات الهيدروجين التي تطلقها الحوامض مع ايونات الهيدروكسيل الناتجة من القواعد.

هناك تفسيران في تغير لون الدليل هما :

١ - فسر الـعـالم (اسـتوالد) تغير لون الدليل بأنه يرجع الى تأين الدايل ، حيث ان لون الدليل المتأين يختلف عن لون الدليل غير المتأين كما في المعادلة :

$$InH^{-} \rightleftharpoons In + H^{+}$$

٢ - فسر الـعـالم (هـانـتس) تغير لون الدليل الى التغير في تركيب جزيء الدليل نفسه ، اذ ان الـدلـيـل يـوجـد عـلى صورتين لكل منها لون خاص ، وتوجد الصورتان في المحلول في حالة اتزان ، وهذا الا تزان يتوقف على الاس الهيدروجين للمحلول .

حالة اتزان

$$HIn \rightleftharpoons InH$$

تركيب عديم اللون   تركيب ملون

ومـن المـعـادلـة نـلاحظ ان هاتين الصورتين في حالة اتزان . وهذا الا تزان يتوقف على تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول .

مـثـال (١): الدليل فينولفثالين مركب عضوي حامض ضعيف ، غير المتأين منه عديم اللون اما المتأين احمر اللون ، اذا رمزنا للفينولفثالين بالرمزPhH فأنه عند التأين يتكون :

$$PhH \rightleftharpoons Ph^{-} + H^{+}$$

جزيء عديم اللون   ايون احمر اللون

عند اضافة فينولفثالين الى محلول حامض يتكون:

$$PhH \rightleftharpoons Ph^- + H^+$$
$$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$$

عند ملاحظة المعادلتين نرى ان تركيز ايونات الهيدروجين قد زاد في المحلول، وهذا يسبب انحراف المعادلة اعلاه نحو اليسار حسب قاعدة (ليه شاتليه)، و بذلك تقل كمية ايونات (Ph) وتتكون جزيئات PhH العديمة اللون حتى يختفي اللون الاحمر و يصبح عديم اللون. اما اذا اضيف الفينولفثالين الى محيط قاعدي يحتوي على ايونات الهيدروكسيل فان هذه الايونات تتحد مع ايونات الهيدروجين الناتجة من تأين الفينولفثالين.

ان ازالة ايونات الهيدروجين تسبب ازدياد ميل PhH نحو التفكك وانحراف التوازن نحو اليمين وانتاج كمية كبيرة من ايونات Ph^- التي تصبغ المحلول بلون احمر كما في المعادلات الآتية:

$$PhH \rightleftharpoons Ph^- + H^+$$
$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$
$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

مثال (٢): الدليل مثيل البرتقال هو مركب عضوي قاعدي ضعيف، حيث ان جزيئاته غير المتأينة تكون ذات لون اصفر بينما ايوناته ذات لون احمر. فاذا رمزنا لمثيل البرتقال بالرمز MOH

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$

جزيء اصفر اللون ← → ايون احمر اللون

عند اضافة هذا الدليل الى محلول حامض تتحد ايونات الهيدروجين الموجودة في المحلول مع ايونات الهيدروكسيل الآتية من تفكك الدليل، لذا يزداذ ميل الدليل نحو التفكك، فبذلك يزداد تركيز ايونات M^+ و يصبح المحلول احمر اللون كما في المعادلات الآتية:

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$
$$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$$
$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

اما اذا اضيف الدليل الى محلول قاعدي فإن الدليل لا يتأين بسبب كثرة ايونات الهيدروكسيل و يعطى لوناً اصفر. كما في المعادلات الآتية:

$$MOH \rightleftharpoons M^{+} + OH^{-}$$

$$NaOH \rightleftharpoons Na^{+} + OH^{-}$$

وكل دليل يختلف عن الآخر في معدل الاس الهيدروجيني الذي يتغير عنده اللون، كما ان المحلول قد يكون حامضاً بالنسبة لاحد الادلة وقلوياً بالنسبة للآخر.

فمثلا محلول بيكربونات الصوديوم يعتبر حامضاً بالنسبة للفينولفثالين، اذ انه لا يعطي اي لون معه، ولكن يعتبر قلوياً بالنسبة للمثيل البرتقالي لانه يعطى معه لونا اصفر. اما الماء النقي فانه يعطي لونا اصفر مع المثيل البرتقالي ولونا بنفسجياً مع عباد الشمس ولا يعطي اي لون مع الفينولفثالين. اي انه قلوي بالنسبة للاول، متعادل مع الثاني وحامض بالنسبة للثالث.

وعند حدود معينة من تركيز ايونات الهيدروجين قد يعطي الدليل لونا يكون وسطا بين لونه في محيط حامضي ولونه في محيط قاعدي. فمثلا اذا اضيف دليل بروموثيمول الازرق Broma thymal blue الى محلول اسه الهيدروجيني من ١-٦ فان اللون يكون اصفراً وهذا الاصفر يسمى اللون الحامضيAcid colour اما اذا اضيف الى محلول اسه الهيدروجيني يتراوح بين ٧,٦-١٤ فإنه يعطى محلولاً ازرق اللون و يسمى هذا اللون باللون القاعدي Basic colour ، اما اذا اضيف الى محلول يتراوح اسه الهيدروجيني بين ٦-٧,٦ فان المحلول الناتج يكون اخضر اللون (مزيج من الازرق والاصفر) وفي هذا الوسط يكون لون الدليل مزيجا من لونه الحامض ولونه اللقاعدي، اذاً ظهور اللون الاخضر يدل على ان الاس الهيدروجيني لهذا المحلول يتراوح بين ٦-٧,٦.

صفات الدليل:

يجب ان تتصف الادلة بالصفات الآتية:

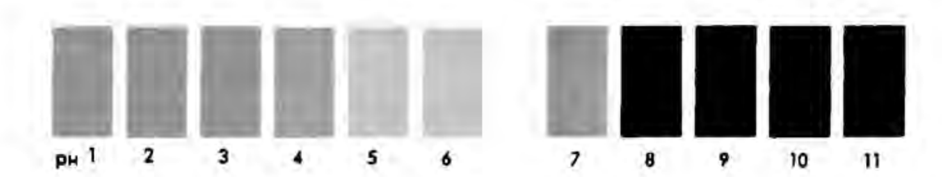
١ — يجب ان لا يتأثر الدليل بوجود الاملاح.
٢ — يحدث التغير في لونه بسرعة.
٣ — يجب ان تكون الالوان واضحة وزاهية.
٤ — ان يكون حساساً جداً.

وفيا يلي جدولاً يشمل بعض الادلة والوانها الحامضية والقاعدية كما يبين ايضاً ان ما يعتبر وسطاً حامضياً لاحد الادلة يعتبر وسطاً قاعدياً بالنسبة لدليل آخر.

الدليل	مدى الحامضية بدلالة PH	لون الدليل في محيط حامض	محيط قاعدي
١ — ثيمول الازرق Thymol blue	١,٢-٢,٨	احمر	اصفر
٢ — بروموفينول الازرق Bromo - phonal blue	٢,٨-٤,٦	اصفر	ازرق
٣ — بروموكريزول الاخضر Bromo - Cresal green	٣,٨-٥,٤	اصفر	ازرق
٤ — المثيل الاحمر Methyl red	٤,٤- ٦	احمر	اصفر
٥ — بروموكريزول البنفسجي Bromo - Cresal purple	٥,٢-٦,٨	اصفر	بنفسجي
٦ — بروموثيمول الازرق Bromo - thymal blue	٦ -٧,٦	اصفر	ازرق
٧ — فينول الاحمر Phenol red	٦,٨-٨,٤	اصفر	احمر
٨ — كريزول الاحمر Cresol red	٧,٢-٨,٨	اصفر	احمر
٩ — فينولفثالين Phenolphthalen	٨,٣-١٠	عديم اللون	احمر

الدليل العام Universal indicator

وقد تمكن بمزج عدة ادلة تحضير دليل يسمى بالدليل العام، ويمكن بواسطة هذا الدليل معرفة الاس الهيدروجيني للمحلول، حيث ان لون الدليل يتغير تبعاً للاس الهيدروجيني وحسب الكيفية الآتية:



«تقدير الاس الهيدروجيني للمحاليل»

يمكن تقدير الاس الهيدروجيني للمحاليل العديمة اللون بالطرق الآتية:

أ – بطريقة الادلة: يؤخذ جزء صغير من المحلول و يضاف اليه قطرة من الدليل بروموثيمول الازرق اذا اكتسب المحلول لونا اصفراً يكون الاس الهيدروجيني للمحلول اقل من (٦). و اما اذا اكتسب المحلول لوناً ازرقاً يكون الاس الهيدروجيني للمحلول اعلى من ٧,٦ . واذا اكتسب المحلول لوناً اخضراً يكون الاس الهيدروجيني محصوراً بين ٦-٧,٦ .

في حالة تلون المحلول بلون اصفر، عندئذ تعاد التجربة مرة أخرى باستخدام الادلة التي تسبق الدليل بروموثيمول الازرق في الجدول السابق (دليل ٥، ٤، ٣، ٢، ١) و يعتبر الدليل نافعاً اذا اعطى لونا يعتبر مزيجاً من لونه في المدى الحامض والمدى القاعدي. وفي حالة تلون المحلول بلون ازرق مع دليل بروموثيمول الازرق فتعاد التجربة مع استخدام الادلة التي تحت الدليل بروموثيمول الازرق في الجدول المذكور (دليل رقم ٧، ٨، ٩، ١٠). و يستمر التجريب حتى نعثر على الدليل الذي يعطي لونا هو مزيج من لونيه الحامض والقاعدي.

ب – بالطريقة الكهربائية: لفهم طريقة تقدير الاس الهيدروجيني بطريقة القياس الكهربائي.

نفرض لدينا قضيب من الفضة مغمور في محلول احد املاحه وليكن محلول نترات الفضة، فان قضيب الفضة يبدأ باطلاق ايونات الفضة الموجبة اذا كان ضغط ذوبات معدن الفضة اكبر من الضغط الاسموزي للمحلول، و بذلك يتحول قضيب الفضة الى قطب سالب بسبب تجمع

الاليكترونات على القضيب، و يستمر معدن الفضة في ارسال ايوناته الموجبة الى داخل المحلول حتى يحدث اتزان. واما اذا كان ضغط ذو بانه اقل من الضغط الاسموزي لأيوناته الموجودة في المحلول فان القضيب الفضي يكتسى بطبقة من الايونات الموجبة الموجودة في المحلول، و يستمر تجمع هذه الايونات الموجبة حتى يحدث الا تزان وفي هذه الحالة يكون القضيب موجب التكهرب بالنسبة للمحلول، اما اذا كان ضغط ذو بان المعدن او الفضة مساو يا للضغط الاسموزي فلا تنفصل الايونات من قضيب الفضة ولا تتجمع عليه ايونات الفضة الموجبة و بذلك لا ينشأ فرق جهد بين المحلول والمعدن.

أما اذا وضعنا قضيبين من الفضة في محلولين مختلفي التركيز من نترات الفضة فان جهد كلا القضيبين يكونا مختلفين عن الآخر، فعند توصيل القضيبين بسلك فان تياراً كهربائيا يمر من احد القضيبين. وعلى هذا الاساس يستعمل جهاز PH -meter لقياس تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول.

حيث ان الالكترود الهيدروجيني عبارة عن الكترود معدني غير فعال مغطى بطبقة من البلاتين الاسود والمشبع بالهيدروجين، فاذا غمر هذا الالكترود في محلول يحتوي على ايونات الهيدروجين فانه يتزن معه كما هو الحال في قضيب الفضة ومحلول نترات الفضة. وعلى ذلك فاذا كان هناك الكترودين من الكترودات الهيدروجين مضمورين في محلولين مختلفي التركيز بالنسبة لتركيز الهيدروجين ومتصلين بسلك كهربائي فان فرق الجهد الناشيء بين الالكترودين يتسبب عنه تياراً كهربائياً. وعندما يكون احد هذين المحلولين معلوما فانه يمكن تقدير تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول الآخر كهربائياً بواسطة فولتامتر. و بتطبيع المعادلة المبينة ادناه يمكن معرفة الاس الهيدروجيني (PH) المحلول:

$$\text{الاس الهيدروجيني} = \frac{\text{فرق الجهد}}{0{,}059}$$

حيث ان الرقم ٠,٠٥٩ هو ثابت يسمى (بثابت نيرنست) (Nernst constant)

والآن بدلاً من الالكترود الهيدروجيني يستعمل عادة الكترود كالومل Calomel electrode الذي هو عبارة عن زئبق ملاصق للكالومل في محلول مشبع بكلوريد الكالسيوم.

«التعادل Neutralization »

عند اذابة حامض في الماء، تتحرر أيونات الهيدروجين الموجبة في المحلول، وتعزى الى هذه الايونات الصفات الحامضية. أما القواعد الهيدروكسيلية فانها تحرر أيونات الهيدروكسيل السالبة عند ذوبانها في الماء وترجع الصفات القاعدية الى هذه الايونات. واذا وجد عدد كبير من ايونات الهيدروجين والهيدروكسيل معاً فانها تميل للاتحاد مع بعضها لتكوين جزيئات ماء. ويمكن في ضوء ما سبق تفسير ما يحدث عند تفاعل حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم وفقا للمعادلة التالية:

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

اذ يمكن التعبير عن محلول حامض الهيدروكلوريك بدلالة الايونات Cl^-, H^+ وعن محلول هيدروكسيد الصوديوم بدلالة الايونات Na^+ ، OH^- كما ان ناتج التفاعل Na^+Cl هو الآخر اليكتروليت قوي يكون وجوده في المحلول على هيئة أيونات Cl^-، Na^+ حرة. ولما كانت أيونات الهيدروجين المتحررة من الحامض موجودة مع أيونات الهيدروكسيل الناتجة من القاعدة فان هذه الأيونات تتفاعل فيما بينها لتكوين اليكتروليت ضعيف وهو الماء الذي تأينه يكون ضعيفاً جداً لذا يكتب في المعادلة بشكل جزيئات غير متفككة:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \text{--} Na^+ + Cl^- + H_2O$$

و يسمى مثل هذا التفاعل الذي يؤدي الى اختفاء الصفات الحامضية والقاعدية، وذلك لتفاعل أيونات الهيدروجين الموجبة وأيونات الهيدروكسيل السالبة وتكوين جزيئات الماء بالتعادل. وعموماً يشتمل تفاعل حامض وقاعدة على التفاعل الذي يطلق عليه بالتعادل:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

التأكسد والاختزال

Oxidation and reduction

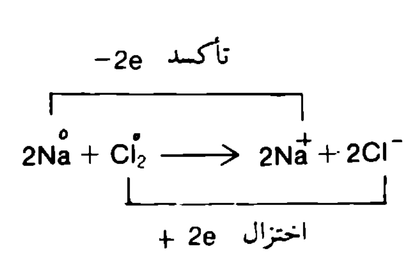
عنـد امرار بخار البروم على الحديد المسخن يتكون بروميد الحديديك، وعند ذوبان بروميد الحديـديك المتكون في الماء يتأين الى ايونات موجبة التي هي ايونات الحديديك (Fe^{+++}) وايونات البـروميد السالبة (Br^-). نلاحظ ان ذرات الحديد قد فقدت الاليكترونات وذرات البروم قد اكتسبت الاليكترونات. اذا التفاعلات الكيمياوية بين ذرات العناصر ما هي الا انتقال الاليكترونات من ذرة العنصر الاول الى ذرة العنصر الثاني كما في المعادلات الآتية:

$$\overset{\circ}{Fe} - 3e \rightarrow F^{+++}$$

$$3\overset{\circ}{Br} + 3e \rightarrow 3Br^-$$

على ضوء انتقال الاليكترونات يعتبر فقدان الذرة او الايون عدداً من الاليكترونات (تأكسدا) واكتساب الذرة او الايون لعدد من الاليكترونات (اختزالا). ومن الطبيعي ان فقدان الاليكترون يؤدي الى ازدياد عدد التأكسد مثلا عدد التأكسد لذرة الحديد صفر، فعندما فقدت الذرة ثلاثة اليكترونات اصبح عدد التأكسد للحديد (+٣) اي زاد عدد التأكسد من صفر الى +٣. وكذلك فان اكتساب الاليكترونات يؤدي الى النقص في عدد التأكسد.

مثلاً يتحد الصوديوم مع الكلور لتكوين كلوريد الصوديوم وفقاً للمعادلة الآتية:



نـلاحـظ من المعادلة ان ذرة الصوديوم قد فقدت اليكترونا واحدا لذا ازداد عدد تأكسده من الصفر الى (+١)، اما جزئية الكلور فقد اكتسبت اليكترونين، اي ان كل ذرة من ذرتي الجزئية اكتسبت اليكترونا واحدا لذا نقص عدد تأكسده من الثفر الى (-١). وعلى هذا الاساس يمكن تعريف التأكسد بأنه ازدياد في اعدد التأكسدي بسبب فقدان الاليكترونات، اما الاختزال فهو تناقص في العدد التأكسدي بسبب اكتساب الاليكترونات.

حساب عدد التأكسد في المركبات:

يمكن ايجاد عدد تأكسد اية ذرة في مركب حسب القاعدة القائلة بأن مجموع اعداد تأكسد ذرات او ايونات اي مركب يساوي صفراً.

مثال ١: احسب عدد تأكسد المنغنيز Mn في برمنگنات البوتاسيوم $KMnO_4$

بما ان عدد تأكسد البوتاسيوم هو (+١) والاوكسجين (-٢) فيمكن حساب عدد تأكسد المنغنيز (س) كما يلي:

١ × (+١) + ١ × (س) + ٤ (-٢) = صفر

+١ +س - ٨ = صفر

∴ س = ٨ - ١ = +٧

مثال ٢: احسب العدد التأكسدي للكروم في ثاني كرومات البوتاسيوم.

الحل: نفرض ان العدد التأكسدي للكروم = س

∴ ٢×(+١)+٢ (س) +٧ (-٢) = صفر

+٢ + ٢س - ١٤ = صفر

٢س = ١٤ - ٢

س = $\frac{١٢}{٢}$ = +٦

حساب عدد التأكسد في الجذور والايونات:

ان مجموع اعداد تأكسد ذرات اي جذر كالكبريتات والنترات والبرمنكنات يساوي عدد شحنات الجذر بنفس الاشارة. ويمكن على هذا الاساس حساب عدد تأكسد ذرة اي عنصر في جذر.

مثال ١ : جد عدد تأكسد الكبريت في $SO_4^{=}$

نفرض ان عدد تأكسد الكبريت (س)

∴ ١ × (س) + ٤ (-٢) = -٢

س - ٨ = -٢

س = -٢ + ٨ = +٦

مثال ٢ : احسب عدد تأكسد الكاربون في الاوكزالات القانون الكيمياوي للاوكزالات هو $C_2O_4^{=}$

نفرض عدد تأكسد الكاربون س

.. ٢×(س)+٤(-٢) =-٢

٢س - ٨ = -٢

٢س = -٢ + ٨

س = ٦/٢ = +٣

موازنة معادلات التأكسد والاختزال :

يمكن موازنة المعادلات الكيمياوية التي تتضمن تأكسدا واختزالا باتباع ما يلي :

١ — تعيين الذرات او الايونات التي تعاني تأكسد أو كذلك الذرات او الايونات التي تعاني اختزالاً .

٢ — تعيين عدد الاليكترونات المفقودة في حالة التأكسد وعدد الاليكترونات المكتسبة في حالة الاختزال .

٣ — موازنة المعادلة الكترونيا اي ان يكون عدد الاليكترونات المفقودة مساوياً لعدد الاليكترونات المكتسبة .

٤ — موازنة المعادلة من حيث الشحنات يجب ان يكون عدد الشحنات من جهتي المعادلة متساوية .

ويمكن توضيح ذلك بالأمثلة الآتية :

مثال ١ : حامض النتريك المخفف يؤكسد ايونات الكبريتيد .

١ — عند التركيز المخفف يختزل حامض النتريك الى اوكسيد النتريك و يتأكسد ايونات الكبريتيد الى الكبريت

$$NO_3^{-} + S^{=} \longrightarrow No + S$$

٢ — ان النايتروجين في NO_3^- قد اختزل من (+٥) الى (+٢) وذلك باكتسابه ٣ اليكترونات وان الكبريتيد قد تأكسد من (−٢) الى الصفر وذلك بفقده اليكترونين.

٣ — نحسب المضاعف البسيط لعدد الاليكترونات المفقودة والمكتسبة في المعادلة وتقسم هذا المضاعف البسيط على عدد الالكترونات المفقودة ثم نضع ناتج القسمة الى يسار الرمز، وكذلك نقسم المضاعف البسيط على عدد الاليكترونات المكتسبة ونضع ناتج القسمة الى يسار الرمز

الاليكترونات المكتسبة $2NO_3^- \times 3 = 6$

الاليكترونات المفقودة $3S^= \times 2 = 6$

$$2NO_3^- + 3S^= \longrightarrow 2NO + 3S$$

٤ — ان الجهة اليمنى في المعادلة متعادلة من حيث الشحنات ولكن الجهة اليسرى من المعدالة مشحونة بـ(٨) شحنات سالبة لذا تحتاج الجهة اليسرى (٨) شحنات موجبة حتى تتساوى الجهتين من المعادلة وهذا التعادل يتم بواسطة ايونات الهيدروجين.

$$2NO_3^- + 3S^= + 8H^+ \longrightarrow 2NO + 3S + 4H_2O$$

مثال ٢ : ايونات البرمنگنات يؤكسد ايونات الحديدوز في محيط حامض.

١ — في محلول حامض تختزل ايونات البرمنگنات الى (Mn^{++}) وفي نفس الوقت تتأكسد ايونات Fe^{++} الى ايونات (F^{+++}).

٢ — ان Mn قد اختزل من (+٧) الى (+٢) وذلك باكتسابه (٥) اليكترونات وان Fe قد تأكسد من (+٢) الى (+٣) وذل بفقده اليكترونا واحداً.

٣ — نأخذ المضاعف البسيط بين عدد الاليكترونات المفقودة والمكتسبة الذي هو(٥).

∴ اليكترونات البرمنگنات المكتسبة $MnO_4^- + 5 = 5$

اليكترونات الحديدوز المفقودة $5Fe^{++} \times 1 = 5$

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} \longrightarrow Mn^{++} + 5Fe^{++}$$

٤ — ان عدد الشحنات الموجبة من الجهة اليمنى من المعادلة (١٧) شحنة موجبة وان الشحنات الموجبة من الجهة اليسرى من المعادلة هي (٩) شحنة موجبة لذا يجب اضافة (٨) شحنات موجبة الى الجهة اليسرى لكي تتعادل المعادلة

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$$

مثال ٣: ايونات الكلورات تؤكسد ايونات الكبر يتيت في محلول حامض.

١ — في محلول حامض يختزل ايونات الكلورات الى الكلور يد وان ايونات الكبر يتيت تتأكسد الى كبر يتات

$$ClO_3^- + SO_3^{=} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{=}$$

٢ — ان الكلور في ايونات الكلورات قد اختزل من (+٥) الى (-١) حيث اكتسب (٦) اليكترونات وان الكبر يت في الكبرتيت قد تأكسد من (+٤) الى (+٦) حيث فقد (٢) اليكترونا.

٣ - تأخذ المضاعف المشترك البسيط بين الاليكترونات المفقودة والمكتسبة الذي هو(٦) فتضرب اليونات الكلورات في حاصل قسمة المضاعف على عدد الاليكترونات المكتسبة وهو(٦/٦ = ١)، وتضرب الكبر يتيت في حاصل قسمة المضاعف على عدد الاليكترونات المفقودة (٦/٢ = ٣) الاليكترونات

الاليكترونات المكتسبة $1ClO_3^- \times 6 = 6$

الاليكترونات المفقودة $3SO_3^{=} \times 2 = 6$

$$ClO_3^- + 3SO_3^{=} \longrightarrow Cl^- + 3SO_4^{=}$$

٤ — ان المعادلة موزونة من حيث الشحنات لذلك لا تحتاج الى ايونات الهيدروجين لموازنة المعادلة.

مثال ٤: ان ايونات هايبوكلور يت تأكسد ايونات الكروميت في محلول قاعدي.

١ — في هذا التفاعل تتحول ايونات هايبوكلور يت الى ايونات الكلور وايونات الكروميت الى ايونات الكرومات

$$OCl^- + CrO_2^- \longrightarrow Cl^- + CrO_4^{=}$$

٢ — في هذا التفاعل اختزل الكلور من (+١) الى (-١) حيث اكتسب (٢) اليكترونا وتأكسد ايون الكروم من (+٣) الى (+٦) حيث فقد (٣) اليكترونات ولكي يكون عدد الاليكترونات المكتسبة مساو يا لعدد الاليكترونات المفقودة.

٣ – نجد المضاعف المشترك البسيط بين الاليكترونات المفقودة والمكتسبة الذي هو(٦) وتقسم المضاعف المشترك على عدد الاليكترونات المكتسبة ونضرب حاصل القسمة في ايونات هايبوكلوريت (٦/٢ = ٣) ونضرب حاصل قسمة المضاعف المشترك على عدد الاليكترونات المكتسبة في ايونات الكروميت (٦/٢ = ٢).

اليكترونات مكتسبة $3OCl^{-} \times 2 = 6$

اليكترونات مفقودة $2CrO_2^{-} \times 3 = 6$

$$3OCl^{-} + 2CrO_2^{-} \longrightarrow 3Cl^{-} + 2CrO_4^{=}$$

٣ – يجب اضافة (٢) شحنة سالبة الى الجهة اليسرى للمعادلة و يتم ذلك باضافة ايونات (OH) لأن التفاعل حصل في محيط قاعدي.

$$3OCl^{-} + 2CrO_2^{-} + 2OH^{-} \longrightarrow 3Cl^{-} + 2CrO_4^{=} + H_2O$$

العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة

تسمى الذرة او الايون او الجزيئة التي تكتسب اليكترونا أو اكثر اثناء التفاعل الكيميائي بالعامل المؤكسد (اي المادة التي تعاني اختزالا). اما تلك التي تفقد اليكترونات اثناء التفاعل فتسمى بالعامل المختزل (اي المادة التي تعاني تأكسدا).

فعندما يتفاعل الصوديوم مع الكلور:

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$

يعاني الصوديوم في هذا التفاعل تأكسدا فهو اذن عامل مختزل بينما يعاني الكلور اختزالا فهو عامل مؤكسد. فالصوديوم اختزل الكلور الى ايون الكلوريد السالب بينما تأكسد هو بالكلور الى أيون الصوديوم الموجب.

وفي تفاعل الحديد مع الفلور $2Fe + 3F_2 \longrightarrow 2FeF_3$

فان الفلور يؤكسد الحديد الى حديديك ويختزل هو بالحديد الى ايون الفلوريد السالب.

مكافئات العوامل المؤكسدة والمختزلة

لما كان الاليكترون المنتقل في عملية التأكسد والاختزال يمثل التغير في عدد التأكسد بوحدة واحدة. فان عدد الاليكترونات المكتسبة او المفقودة (اي مقدار التغير في عدد التأكسد) يمثل عدد الاوزان المكافئة للمواد المؤكسدة والمختزلة وعليه فان:

$$\text{الوزن المكافيء لعامل مؤكسد او مختزل} = \frac{\text{وزنه الجزيئي}}{\text{التغير في عدد التأكسد}}$$

مثلا يتفاعل كلور يد الحديديك مع كلور يد القصديروز وفقاً للمعادلة:

$$2\overset{+3}{Fe}Cl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2\overset{+2}{Fe}Cl_2 + SnCl_4$$

($+e$: من Fe^{+3} إلى Fe^{+2} ؛ $-2e$: من $SnCl_2$ إلى $SnCl_4$)

حيث يقل عدد تأكسد الحديد في كلور يد الحديديك بنتيجة التفاعل بمقدار وحدة واحدة، بينما يزداد عدد تأكسد القصدير في كلور يد القصديروز بمقدار وحدتين وعليه فان:

$$\text{الوزن المكافيء لكلور يد الحديديك} = \frac{\text{الوزن الجزيئي لكلور يد الحديديك}}{١}$$

$$\text{الوزن المكافيء لكلور يد القصديروز} = \frac{\text{الوزن الجزيئي لكلور يد القصديروز}}{٢}$$

وعند استعمال برمنگنات البوتاسيوم في حامض الكبريتيك المخفف لأكسدة كبريتات الحديدوز يحدث التفاعل:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe(SO_4)_3 + KSO_4 + 8H_2O$$

حيث يتغير عدد تأكسد المنغنيز نتيجة التفاعل بمقدار (٥) وحدات، وعليه فالوزن المكافيء لبرمنكنات البوتاسيوم يساوي:

$$\text{الوزن المكافيء لبرمنكنات البوتاسيوم} = \frac{\text{الوزن الجزيئي لبرمنكنات البوتاسيوم}}{٥}$$

•

$$\text{بينما يكون الوزن المكافيء لكبريتات الحديدوز} = \frac{\text{وزنها الجزيئي}}{١}$$

واذا استعملت برمنگنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في وسط متعادل او قاعدي بحيث تتحول الى MnO_2 نتيجة التفاعل يتغير عدد التأكسد للمنغنيز من +٧ الى +٤ اي بمقدار (٣) وحدات وعليه:

$$\text{الوزن المكافيء للبرمنكنات} = \frac{\text{وزنها الجزيئي}}{٣}$$

التفاعلات الايونية والتوازن الايوني
قانون التخفيف لاوستفالد

Ostwald law of dilution

عـند اذابة مادة اليكتروليتية مثل (AB) في الماء تتأين الى أيونات (-A) وايونات (+B) حسب المعادلة الآتية:

$$AB \rightleftharpoons A^{+} + B^{+}$$

هنـاك تـوازن بين الايـونـات والجـز يـئـات غير المتـأينة وتبين من التجارب ان درجة تأين المواد الالـيـكـتروليتية الضعيفة تزداد بازدياد تخفيف المحلول، اي كلما خففنا المحلول كلما زادت درجة التأين.

وفي سـنـة ١٨٨٨م طبـق العالم (اوستفالد Ostwald) قانون فعل الكتلة على تأين المواد الاليكتروليتية الضعيفة في المحاليل المخففة.

لـنـفـرض ان غـرام جـز يـئي واحد من الاليكتروليت (AB) ذاب في (V) التار من الماء المقطر وان (a) هي درجة تأين المادة الاليكتروليتية فيكون:

$$\begin{array}{ccc} AB & \rightleftharpoons & A^{-} + B^{+} \\ \frac{1-a}{V} & & \frac{a}{V} \quad \frac{a}{V} \end{array}$$

حيـث ان ($\frac{1-a}{V}$) تركيز جز يئات (AB) غير المتأينة و$\frac{a}{V}$ تركيز أيونات (-A) في المحلول ($\frac{a}{V}$) تـركيز ايـونـات (+B) . بتطبيق قانون فعل الكتلة يكون ثابت التوازن عند ثبوت درجة الحرارة هو:

$$\frac{[A-]\,[B+]}{[AB]} = K$$

بالتعويض.
$$\frac{\frac{a}{V} \times \frac{a}{V}}{\frac{1-a}{V}} = K$$

عند ثبوت درجة الحرارة
$$\frac{a^2}{(1-a)\,V} = K$$

وبما ان ($C = \frac{1}{V}$) حيث ان (C) هو تركيز المحلول المقاس بغرام مول/لتر و(V) حجم المحلول المخفف.

بالتعويض
$$\frac{Ca \times Ca}{C(1-a)} = K$$

$$\frac{Ca2}{1-a} = K$$

وان (K) هو ثابت التأين الذي يكون ثابتا في جميع الاحوال. في المركبات الاليكتروليتية الضعيفة جداً والتي تكون درجة التأين واطئة يمكن اهمال (a) فتكون قيمة (a - ١) تساوي (١) تقريبا فيصبح القانون:

$$\frac{a^2}{V} = K \quad \therefore \quad a = \sqrt{KV}$$

او

$$Ca^2 = K \quad \therefore \quad a = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

وبعد اجراء عدة تجارب اجراها اوستفالد على مواد اليكتروليتية ضعيفة في مختلف محاليل مخففة وجد ان ثابت التأين ثابت في جميع الاحوال وان درجة التأين تساوي النسبة بين مكافيء الايصال الكهربائي للمادة الاليكتروليتية قبل التخفيف ومكافيء الايصال الكهربائي بعد التخفيف اي:

$$a = \frac{\Lambda V}{\Lambda O}$$

حيث ان (٨V) مكافيء الايصال الكهربائي لمحلول المادة الاليكتروليتية قبل التخفيف و(٨O) مكافيء الايصال الكهربائي بعد التخفيف.

مثال: مكافيء الايصال الكهربائي لمحلول حامض الخليك ٠,٠٥ عياري قبل التخفيف هو ٧,٣٦ توم/سم٢ في ٢٥°م ومكافيء الايصال الكهربائي بعد التخفيف هو٣٩٠,٧ توم/سم٢ احسب ثابت التأين للحامض.

ثم احسب درجة التأين لمحلول حامض الخليك ٠,٠٠٦ع و احسب تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول الاخير.

الحل:

$$a = \Lambda V = \frac{}{} = \frac{٧,٣٦}{٣٩٠,٦} = ٠,٠١٨٨$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO + H$$

$$Ka = \frac{Ca^2}{1-a}$$

$$Ka = \frac{(٠,٠١٨٨)^٢ \times ٠,٠٥}{١ - ٠,٠١٨٨} = ١,٨ \times ١٠^{-٥}$$

اذا كان التركيز ٠,٠٠٦ مول/لتر:

بما ان حامض الخليك من الاليكتروليتات الضعيفة لذلك يهمل (a - ١) فيكون:

$$a = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

$$a = \sqrt{\frac{١,٨ \times ١٠^{-٥}}{٠,٠٠٦}} = ٠,٠٥٤$$

$$[H^{+}] = C \times A$$

$$[H^{+}] = ٠,٠٠٦ \times ٠,٠٥٤$$

$[H^{+}] = ٣,٢٤ \times ١٠^{-٤}$ غرام ايون/لتر

تأين حوامض متعددة القاعدة

Dissociation of polybasic acid

يسمى الحامض بمتعدد القاعدة اذا اعطت جزيئه واحدة من الحامض اكثر من ايون واحد من ايونات الهيدروجين عند تفككه او تأينه تأينا تاما.

فمثلاً يعتبر حامض الكبريتيك ثنائي القاعدة لأن جزيئة واحدة منه تعطي ايونين من ايون الهيدروجين عند تأينه تأينا تاما. وكذلك يعتبر حامض الفوسفوريك (H_3PO_4) ثلاثي القاعدة لنفس السبب.

عندما يذوب حامض متعدد القاعدة في الماء لا يتم تأينه بخطوة واحدة بل بخطوات متعاقبة.

مثلاً حامض الهيدروكبريتيك عند اذابته في الماء يتأين بخطوتين كما في المعادلات الآتية:

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$$

$$HS^- \rightleftharpoons S^= + H^+$$

حامض الهيدروكبريتيك حامض ضعيف، وعند تطبيق قانون فعل الكتلة على كل خطوة من خطوات التأين نحصل:

$$\frac{[HS-][H+]}{[H_2S]} = K_1 \quad \text{-------------------} \quad (١)$$

$$\frac{[S][H+]}{[HS-]} = K_2 \quad \text{-------------------} \quad (٢)$$

حيث يسمى (K_1) بـ(ثابت التأين الابتدائي) و (K_2) بـ(ثابت التأين الثانوي)

و يضرب المعادلة رقم (١) في المعادلة (٢) نحصل:

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^=]}{[HS]} = K_1 \times K_2$$

$$\frac{[H^+][H^+][S^=]}{[H_2S]} = K_3$$

$$\frac{[H^+]^2[S^=]}{H_2S]} = K_3$$

مثال: احسب تركيز ايونات كل من (HS) و(S) في محلول مشبع من حامض هيدروكبر يتيك اذا كان ثابت التأين الابتدائي (٩,١×١٠⁻⁸) وثابت التأين الثانوي (١,٢×١٠⁻¹٥) وان تركيز محلول مشبع من حامض الهيدروكلوريك يساوي ٠,١ مول/لتر.

$$H_2S^- \rightleftharpoons HS + H^+$$

$$[HS^-] = [H^+]$$

$$\frac{[HS^-][HS^-]}{[H_2S]} = K_1$$

$$[HS^-]^2 = [H_2S] \times K_1$$

$$[HS] = \sqrt{K_1 \times [H_2S]}$$

$$= \sqrt{9.1 \times 10^{-8} \times 0.1} = 9.5 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \; [H^+] = 9.5 \times 10^{-5}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H + S^=$$

$$\frac{[H^+]\,[S^-]}{[HS^-]} = K_2$$

$$\frac{9.5 \times 10^{-5} \times [S^=]}{9.5 \times 10^{-5}} = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$[S^=] = 1.2 \times 10^{-15}$$

التحلل المائي للاملاح

Hydrolysis of salts

عـنـدمـا يـتـعـادل حـامـض مـا (HA) مع كمية مكافئة من قاعدة (BOH) يتكون ملح (BA) والماء كما في المعادلة العامة:

$$HA + BOH \longrightarrow BA + H_2O$$

ان معظم هذه الاملاح تذوب في الماء وتنتج محاليل حامضية او قاعدية او متعادلة حسب قوة ايونات الملح لأزالة ايونات الهيدروجين او ايونات الهيدروكسيل الماء.

.. التحلل المائي للاملاح عبارة عن التفاعل الذي يحصل بين ايونات الملح من جهة وايونات الماء من جهة اخرى لتكوين اليكتروليتاً ضعيفاً.

يمكن تقسيم الاملاح الى اربعة اقسام:

١ ــ الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية مثل كلوريد الصوديوم.
٢ ــ الامـلاح المشـتـقـة مـن حـامـض ضـعـيف وقاعدة قوية مثل خلات الصوديوم او كاربونات البوتاسيوم.
٣ ــ الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة مثل كلوريد الامونيوم.
٤ ــ الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة مثل خلال الامونيوم.

١ ــ تحلل الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية:

عـنـد اذابـة الامـلاح المـشتقة من حامض قوي وقاعدة قوية مثل كلوريد الصوديوم في الماء، يتأين تأينا تاماً الى ايونات الصوديوم وايونات الكلور. والماء مادة اليكتروليتية ضعيفة يتأين الى ايـونـات الهـيـدروجين وايونات الهيدروكسيل. و يستمر اللتفاعل بين هذه الايونات الموجودة في المحلول وفق المعادلات الآتية:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$$\begin{matrix} \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow \\ NaOH & HCl \end{matrix}$$

وبما ان هيدروكسيد الصوديوم المتكون يعتبر من المركبات الاليكتروليتية القوية فانه يتأين كلياً الى ايونات الصوديوم (Na^+) وايونات الهيدروكسيل (OH^-)، وكذلك يعتبر حامض الهيدروكلوريك من المركبات الاليكتروليتية القوية فانه يتأين تأيناً تاماً الى ايونات الكلور (Cl^-) وايونات الهيدروجين (H^+). نتيجة لذلك يصبح عدد ايونات الهيدروجين مساوياً لعدد ايونات الهيدروكسيل و يكون المحلول متعادلاً.

نستنتج مما سبق بأن الايونات الناتجة من تفكك هذه الاملاح لا تميل على ازالة ايونات الهيدروجين او ايونات الهيدروكسيل الناتجة من تفكك الماء. لذا يبقى المحلول متعادلاً.

٢ ـ تحلل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة قوية:

تعتبر خلات الصوديوم ملحاً مشتقاً من حامض ضعيف (حامض الخليك) وقاعدة قوية (هيدروكسيد الصوديوم) عند اذابة الملح في الماء يتأين الى ايونات الخلات وايونات الصوديوم. تتفاعل هذه الايونات مع الايونات التي تنتجها جزيئات الماء المتأينة وفق المعادلات الآتية:

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH \qquad OH^- \rightleftharpoons NaOH$$

نتيجة هذه التفاعلات الايونية يتكون حامض الخليك ضعيف التأين وهيدروكسيد الصوديوم الذي يعتبر قاعدة قوية و يتفكك كلياً في المحلول. نستنتج من هذا ان الايونات الناتجة من تحلل هذه الاملاح تميل لازالة ايونات الهيدروجين من المحلول لذا يصبح المحلول قاعدياً.

٣ ـ تحلل الاملاح المشتقة من حامض قوي وقاعدة ضعيفة:

عند اذابة كلوريد الامونيوم في الماء يتفكك كليا الى ايونات الامونيوم وايونات الكلور. حيث تتحد ايونات الامونيوم مع ايونات الهيدروكسيد الآتية من جزيئات الماء المتأينة مكوناً هيدروكسيد الامونيوم الذي يعتبر قاعدة ضعيفة لذلك يعمل على ازالة ايونات الهيدروكسيل اما ايونات الكلور تتحد مع ايونات الهيدروجين مكوناً حامض الهيدروكلوريك الذي يتفكك كلياً

ثانية لأنه من المركبات الاليكتروليتية القوية. لذا يكون المحلول المائي لكلوريد الامونيوم يحتوي على كمية كبيرة من ايونات الهيدروجين وكمية قليلة من ايونات الهيدروكسيل فيصبح المحلول حامض كما في المعادلات الآتية:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$$\downarrow\uparrow \quad \downarrow\uparrow$$

$$NH_4OH \quad HCl$$

٤ ـــ تحلل الاملاح المشتقة من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة:

عند اذابة خلات الامونيوم في الماء يتفكك كلياً الى ايونات الخلات وايونات الامونيوم، تتفاعل ايونات الخلات مع ايونات الهيدروجين الناتجة من تفكك جزيئات الماء مكوناً حامض الخليك الضعيف التأين او التفكك. أما ايونات الامونيوم فتتحد مع ايونات الهيدروكسيل الآتية من تفكك جزيئات الماء مكوناً هيدروكسيد الامونيوم الذي يعتبر قاعدة ضعيفة لها ميل قليل للتفكك، لذا يكون محلول خلات الامونيوم متعادلاً لأن لهيدروكسيد الامونيوم وحامض الخليك نفس الميل للتفكك وان المحلول يحتوي على كميات متكافئة من اينونات الهيدروكسل والهيدروجين واذا كان ميل الحامض الضعيف اكبر نسبياً من ميل القاعدة الضعيفة على التفكك يصبح المحلول حامضياً ضعيفاً، وبالعكس اذا ازداد ميل القاعدة على التفكك يصبح المحلول قاعدياً ضعيفاً.

$$CH_3COONH_4 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$\downarrow\uparrow \quad \downarrow\uparrow$$

$$CH_3COOH \quad NH_4OH$$

حامض ضعيف   قاعدة ضعيفة

التحلل المائي كمياً

Quantitative hydralysis

بعد ان شرحنا التحلل المائي للاملاح نوعياً بقي علينا ان نعرف التحلل المائي للاملاح كمياً.

١ ــ تحلل ملح لحامض ضعيف وقاعدة قوية:

ان التحلل المائي لهذا النوع من الملح «AB» يظهر في المعادلة الآتية:

$$B^{+} + A^{-} + H^{+} + OH^{-} \rightleftharpoons HA + B^{+} + OH^{-}$$

$$\therefore A + \underbrace{H + OH}_{H_2O} \rightleftharpoons HA + OH^{-}$$

اذا اذيب (مول) واحد من الملح في (V) التار من الماء المقطر وان درجة التحلل المائي (x) يعبر عن الجزء المتفكك في الملح الذي يكون في حالة التوازن مع الاجزاء غير المتفككة من الملح والذي عبارة عن (١−x) مول.

لذا يكون تركيز ايونات (A^{-}) = $\frac{1-x}{V}$ وتركيز كل من (HA) و (OH) = $\frac{x}{V}$.
بتطبيق قانون فعل الكتلة على معادلة التفاعل ينتج:

$$\frac{[OH-]\,[HA]}{[A-]\,[H_2O]} = K$$

في المحلول المخفف تعتبر قيمة HO_2 ثابتة لذا:

$$\frac{[HA]\,[OH-]}{[A-]} = Kh$$

حيث ان (Kh) ثابت يسمى بـ(ثابت التحلل المائي)

$$\frac{\frac{X}{V} \times \frac{X}{V}}{\frac{(1-x)}{V}} = Kh$$

بالتعويض

$$\frac{x^2}{(1-x)\,V} = Kh$$

اذا كان قيمة (x) صغيرا جداً فان (x−١) =١ وتصبح المعادلة كالآتي:

$$\frac{x^2}{V} = Kh$$

وبما ان (C) تركيز الملح = $\frac{1}{V}$

$$\therefore \; X^2 (x)\, C = Kh$$

ان المعادلة الاخيرة تمكننا من ايجاد درجة التحلل المائي (x) اذا كان ثابت التحلل معلوماً.

ويمكن ايجاد ثابت التحلل المائي للملح بدلالة ثابت التأين للحامض وثابت التأين للماء في المحلول المائي كلآبي:

$$[H+]\,[OH-] = Kw \quad \text{------------} \quad (١)$$

$$\frac{[H+]\,[A-]}{[HA]} = Ka \quad \text{------------} \quad (٢)$$

بتقسيم المعادلة رقم (١) على المعادلة رقم (٢) نحصل على:

$$\frac{Kw}{Ka} = \frac{[H+]\,[OH-]}{\frac{[H+]\,[A-]}{[HA]}} = \frac{[HA]\,[OH-]}{[A-]} = Kn$$

$$\frac{Kw}{Ka} = Kh$$

$$Kw = Ka \times Kh$$

$$[illegible] = \frac{Kw}{KaxC}$$

مثال : ان ثابت التأين لحامض الخليك هو١,٨×١٠^{-٥} وحاصل الايوني للماء هو (١٠^{-١٤}).

١ — احسب ثابت التحلل المائي لخلات الصوديوم.
٢ — احسب درجة التحلل ٠,٠١ مول/لتر محلول خلات الصوديوم.
٣ — احسب (PH) المحلول.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$(1\text{-}x) \times C \qquad\qquad \times C \qquad \times C$$

$$Kh = \frac{Kw}{Ka} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{\frac{Kn}{C}} = \sqrt{\frac{5.5 \times 10^{10}}{1 \times 10^{2}}} = 2.35 \times 10^{4}$$

$$[OH] = X.C = 2.35 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-2} = 2.35 \times 10^{-6}$$

$$[H+] = \frac{10^{-14}}{[OH-]} \quad \frac{10^{-14}}{2.35 \times 10^{-6}} = 4.26 \times 10^{-9}$$

$$PH = - \log 4.26 \times 10^{9}$$

$$= 9-0.63 = 8.37$$

٢ ـ تحلل ملح لقاعدة ضعيفة وحامض قوي:

يمكن التعبير عن توازن التحلل المائي بالمعادلة الآتية:

$$B^{+} + H_2O \rightleftharpoons BOH + H$$

$$\frac{1-x}{V} \qquad \frac{X}{V} \qquad \frac{X}{V}$$

$$Kh = \frac{[BOH]\,[H+]}{[B+]} \quad \text{--------------- (١)}$$

$$Kw = [H+]\,[OH-] \quad \text{------------- (٢)}$$

$$Kb = \frac{[B+]\,[OH-]}{[BOH]} \quad \text{------------ (٣)}$$

بتقسيم المعادلة رقم (٢) على المعادلة رقم (٣) نحصل على:

$$\frac{Kw}{Kb} = \frac{[BOH]\,[H^{+}]}{[B+]} = Kh \text{ ---------------- } (٤)$$

$$\therefore Kw = Kb \times Kh$$

$$Kh = \frac{\frac{X}{V} \quad X \quad \frac{X}{V}}{\frac{1-X}{V}}$$

عندما تكون قيمة x صغيرة جداً فان (x-١) = ١

$$\therefore Kh = \frac{X2}{V}$$

$$x = \sqrt{Kh \times V} = \sqrt{\frac{Kh}{C}}$$

٣ ـ تحلل ملح لحامض ضعيف وقاعدة ضعيفة:

يمكن بيان توازن التحلل المائي بالمعادلة الآتية:

$$B^{+} + A^{-} + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA$$

$$\frac{1-X}{V} \quad \frac{1-X}{V} \qquad\qquad \frac{X}{V} \quad \frac{X}{V}$$

اذا فرضنا ان تركيز محلول الملح هو غرام مول/لتر، وبما ان تأين الملح في الماء يكاد يكون ١٠٠٪ اذا يكون تركيز كل من (A) و(B) مول واحد.

واذا فرضنا ان درجة التحليل (x) يكون (A) = $\frac{1-X}{V}$ و(B) = $\frac{1-X}{V}$ ايضاً،
و يكون تركيز كل من الحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة المتكونين بنتيجة التحلل المائي للملح هو ($\frac{X}{V}$) مول/لتر.

و بتطبيق قانون فعل الكتلة على المعادلة نحصل:

$$\frac{[BOH]\,[HA]}{[B+]\,[A-]} = Kh$$

$$\frac{\frac{X}{V} \quad \frac{X}{V}}{\frac{1-X}{V} \quad \frac{1-X}{V}} = Kh$$

$$\therefore \frac{X^2}{[1-x]^2} = Kh$$

و يوجد في المحلول التوازنات الآتية:

$$Kw = [H+]\,[OH-] \quad \text{-----------} \quad (١)$$

$$Ka = \frac{[H+]\,[A-]}{[HA]} \quad \text{-----------} \quad (٢)$$

$$Kb = \frac{[B+]\,[OH-]}{[BOH]} \quad \text{-----------} \quad (٣)$$

وبتقسيم المعادلة الاولى على حاصل ضرب المعادلتين الثانية والثالثة نحصل على

$$\frac{Kw}{Ka \times Kb} = \frac{[H^+][OH^-]}{\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}}$$

$$\frac{Kw}{Ka \times Kb} \qquad \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]} = Kh$$

$$\therefore Kw = Ka \times Kb \times Kh$$

مثال: احسب تركيز ايونات الهيدروجين ودرجة التحلل المئوي في واحد مول/لتر لمحلول سانيد الامونيوم علماً بأن ثابت التأين لهيدروكسيد الامونيوم (Kb) =١,٨×١٠^-٥، وثابت التأين لحامض هيدروسانييك (Ka) =٧×١٠^-١٠ وحاصل الايوني للماء (Kw) =١٠^-١٤

$$Kw = Kh \times Ka \times Kb$$

$$1 \times 10^{-14} = Kh \times 7 \times 10^{-10} \times 1.8 \times 10^{-5}$$

$$Kh = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 7 \times 10^{-10}} = \frac{1}{1.26}$$

اذا كان (x) درجة التحلل:

$$\frac{X^2}{(1-x)^2} = Kh$$

$$\therefore \frac{X}{1-x} = \sqrt{Kb}$$

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{1}{1.26}}$$

$$\frac{x}{1-x} = \frac{1}{1.12}$$

$$1.12x = 1-x$$

بما ان x صغير جداً يكون (١ - x) = ١

$$\therefore \; 1\text{-}12x = 1$$

$$x \frac{1}{1.12} = \quad 0.471 \text{ grM}$$

$$\frac{0.471}{1} \times 100 = 47.1\%$$ درجة التحلل

$$Ka = \frac{[H+]\,[A-]}{[HA]} = \frac{[H+]\,[1-x]}{x}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H+]\,[1-0.471]}{0.471}$$

$$[H+] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.471}{1-0.471} = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$PH = -\log [H+] = -\log 1.6 \times 10^{-5}$$

$$= +5-0.6990 = 4.3010 \text{ gr Ion/L}$$

تأثير الايون المشترك

The Common - Ion effect

الايـون المـشـترك : هو أيون يشابه احد نوعي الايونات التي ينتجها الاليكتروليت الضعيف، فيسبب تقليل درجة تفكك الاليكتروليت الضعيف . وفيما يلي شرح لتأثير الايون المشترك على :

١ ــ تأثير الايون المشترك على حاصل الاذابة :

بما ان اضافة الايون المشترك الى ملح قليل الذوبان يؤدي الى زيادة تركيز احد نوعي ايونات محلول الملح فيجعل حاصل ضرب التركيز الايوني اكثر من حاصل الاذابة للملح فيترسب الاخير في قعر الاناء . مثلا كلوريد الفضة ملح ضعيف الذوبان في الماء يتفكك وفق المعادلة الآتية :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-} \quad ----------- (١)$$

يحتوي المحلول على مقدار متساوٍ من ايونات الفضة والكلور وفي حالة التوازن يكون حاصل الاذابة مساوياً لحاصل ضرب تركيز الأيونين

$$[Ag+]\,[Cl-] = K$$

ولكن اذا اضفنا الى المحلول مقداراً من نترات الفضة فأنه يتفكك كليا وفق المعادلة الآتية و يزداد تركيز

$$AgNO_3 \rightleftharpoons Ag^{+} + NO_3^{-}$$

ايونات الفضة في المحلول فيختل التوازن في المعادلة رقم (١) حيث ينحرف التوازن نحو اليسار. وهذا يعني ازدياد سرعة التفاعل العكسي لتكوين جزيئات كلوريد الفضة غير المتأينة، اي ترسيب جزء آخر من كلوريد الفضة. وفي نفس الوقت يسبب تخفيض تركيز ايونات الكلور في المحلول. فأيون الفضة في هذا التفاعل هو ايون مشترك. يتضح مما سبق ان اضافة الايون المشترك تساعد على ترسيب الاملاح. و يستفاد من هذه الخاصية في عمليات التحليل الكيميائي .

٢ ـ تأثير الايون المشترك على تفكك الحوامض الضعيفة:

حامض الخليك اليكتروليت ضعيف يتفكك وفق المعادلة:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad \text{------------- (١)}$$

يحتوي المحلول على مقدار متساو من أيونات الهيدروجين والخلات. فاذا أضفنا الى محلول الحامض مقداراً من خلات الصوديوم، فان الاخير وهو ملح يتفكك كليا حسب المعادلة

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+ \quad \text{---------------(٢)}$$

فيزداد تركيز أيون الخلات في المحلول، فيختل التوازن في المعادلة رقم (١) اعلاه، وحسب قاعدة (ليه شاتلية) ينحرف التوازن نحو اليسار، وهذا يعني ازدياد سرعة التفاعل العكسي الذي يؤدي الى اتحاد أيونات الهيدروجين والخلات لتكوين جزيئات غير متفككة من حامض الخليك ان اضافة خلات الصوديوم الى محلول حامض الخليك سببت نقصانا في ميل الحامض للتفكك. فالحامضية قلت باضافة زيادة من أيونات الخلات التي تعتبر أيونات مشتركة بين الحامض والملح المضاف.

٣ ـ تأثير الايون المشترك على تفكك القواعد الضعيفة:

عند اضافة كلوريد الامونيوم الى محلول يحتوي على هيدروكسيد الأمونيوم

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad \text{------------- (١)}$$

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^- \quad \text{------------- (٢)}$$

ان ايون NH_4^+ هو الايون المشترك في هذه الحالة، و يسبب وجوده في المحلول انحراف التوازن في المعادلة رقم (١) نحو اليسار، اي يقل تفكك القاعدة، و يصبح المحلول اقل قاعدية مما لو احتوى على هيدروكسيد الامونيوم وحده.

يمكن معرفة تأثير الايون المشترك على المواد الاليكتروليتية الضعيفة كمياً بواسطة او بتطبيق قانون (اوستفالد).

مثلاً اذا كان لدينا محلول مكون من حامض الخليك ضعيف التأين وخلات الصوديوم تام التأين، واذا فرضنا ان تركيز خلات الصوديوم هو (Cs) مول/لتر وبما انه من الاليكتروليتات

القـوية فانها تامة التأين و لذا يكون تركيز كل من ايوناتها (Cs) غرام ايون/لتر. واذا فرضنا ان تـركيز حـامـض الخليك الضعيف هو (C) وان درجة تحلله (a) عند وجود خلات الصوديوم فيكون:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$C(1-\bar{a}) \qquad C\bar{a} \qquad C\bar{a}$$

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

$$Cs \qquad Cs \qquad Cs$$

$$\frac{[H+]\,[CH_3COO-]}{[CH_3COOH]} = Ka$$

$$[H+] = C\bar{a},\ [CH_3COO^-] = (C\bar{a} + Cs)$$

$$[CH_3COOH] = C(1-\bar{a})$$

ولكـن في المحـاليـل الاليكتروليتية الضعيفة تكون قيمة ($\bar{a}$) صغيرة جداً، لذلك يمكن اهمال ($C\bar{a}$) و يكون (1-a) = ١ لذا يكون:

$$[CH_3COO^-] = Cs$$

$$[CH_3COOH] = C$$

$$Ka = \frac{C\bar{a} \times Cs}{C}$$

$$Ka = \frac{[H]\,[Salt]}{[Weak\ acid]} = \frac{[H+]\ [\text{الملح}]}{[\text{الحامض الضعيف}]}$$

$$\therefore\ Ka = \bar{a} \times Cs$$

$$\bar{a} = \frac{Ka}{Cs}$$

مثال ١ : ما تأثير اضافة ٠,١ مول/لتر من خلات الصوديوم الى لتر من ٠,١ مول/لتر من حامض الخليك على درجة تأين الحامض وما هو تركيز ايونات الهيدروجين بعد اضافة خلات الصوديوم، علماً بأن ثابت التأين لحامض الخليك في درجة ٢٥ْم هو ١,٨٢ × ١٠^-٥ .

الحل:

نفرض ان درجة تأين الحامض قبل الاضافة =(a) فيكون

$$K = \frac{a^2 C}{1-a}$$

وبما أن تأين الحامض ضعيف جداً فتكون قيمة (a) صغير جداً لذا (١ - a) = ١

$$K = \frac{a^2 C}{1}$$

$$a = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1.82 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-1}}} = 0.0135$$

اذاً يكون تركيز ايونات الهيدروجين في محلول ٠,١ مول/لتر من حامض الخليك قبل اضافة خلات الصوديوم هو:

$$0.0135 \times 0.1 = 0.00135 \text{ gm ion/L}$$

ولنفس السبب يكون تركيز $0.00135 = CH_3COO^-$

وتركيز CH_3COOH = ٠,٠٨٦٥ مول/لتر

عـنـد اضـافـة خلات الصوديوم يتفكك الملح كلياً و يصبح تركيز ايونات الخلات =١, ٠ غم مـول ، كـذلـك تـركيز ايونات الصوديوم =١, ٠ غم مول. وان ايونات الخلات تسبب تقليل درجة تأين حامض الخليك ما دام ثابت التأين ثابتاً.

اذا فرضنا ان (ā) درجة تأين حامض الخليك بعد اضافة خلات الصوديوم. فيكون تركيز ايونات الهيدروجين =ā C = C ×٠١, ٠، وتركيز جزيئات حامض الخليك =٠١, ٠ (ā - ١) =٠١, ٠ باهمال (ā) .

$$\therefore \quad \frac{0.1 \times \bar{a} \times 0.1}{0.1} = 1.82 \times 10^{-5}$$

$$\bar{a} = 1.8 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = \bar{a} \times c = 1.8 \times 10^{-4} \times 0.1 = 1.8 \times 10^{-5}$$

اضـافـة ١, ٠ غـرام مـول من خلات الصوديوم الى ١, ٠ غرام مول من حامض الخليك سبب تخـفـيـض درجة التأين من ٠١٣٥, ٠ الى ٠٠٠١٨, ٠ اي من ١,٣٥٪ الى ٠,٠١٨٪، وتخفيض تركيز ايونات الهيدروجين من ٠٠١٣٥, ٠ الى ٠٠٠٠١٨, ٠ غرام ايون/لتر.

مثال ٢ : ما تأثير اضافة ٥, ٠ غرام جزيئي من كلورىد الامونيوم الى لتر من ١, ٠ غرام مول محلول الامونيا على درجة تأين القاعدة؟ علماً بأن ثابت التأين بمحلول الامونيا =١,٧٥×١٠⁻٥ في ١, ٠ غرام مول من محلول الامونيا درجة التفكك تساوي

$$a = \sqrt{\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1}} = 0.013$$

فيكون تركيز ايونات الهيدروكسيل =٠١٣, ٠×١, ٠ =٠٠١٣, ٠ غرام ايون

وتركيز ايونات الامونيوم =٠١٣, ٠×١, ٠ =٠٠١٣, ٠ غرام ايون/لتر

وتركيز جزيئات هيدروكسيد الامونيوم =(١, ٠-٠١٣, ٠) =٠٨٧٠, ٠ غرام مول/لتر.

لـيـكـن (ā) درجـة تـفـكـك هـيـدروكـسـيد الامونيوم بعد اضافة ٥, ٠ غرام جزيئي من كلوريد الامونيوم يكون تركيز الهيدروكسيد =١, ٠× ā وتركيز الامونيوم =٥, ٠ غرام ايون

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \quad \frac{0.5 \times 0.1\bar{a}}{0.1} \quad 1.75 \times 10^{-5}$$

$$\bar{a} = 3.6 \times 10^{5}$$

$$[OH^-] = 3.6 \times 10^{-5} \times 0.1 = 3.6 \times 10^{-6}$$

مثال ٣: جد تركيز ايونات الهيدروجين في محلول حامض الخليك ٠,١ مول/لتر. واذا اضيف ١,٦٤ غرام من خلات الصوديوم اللامائي الى لتر من هذا الحامض كم يصبح تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول؟ علماً بأن ثابت التأين لحامض الخليك هو١,٨×١٠-٥ وان الوزن الجزيئي لخلات الصوديوم يساوي (٨٢).

الحل:

تركيز خلات الصوديوم في المحلول يساوي

$$Cs = \frac{1.64}{82} = 0.02 \text{ moles/litre}$$

قبل اضافة خلات الصوديوم تركيز ايونات الهيدروجين يساوي

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = Ka$$

وبما ان تركيز (H^+) =تركيز (CH_3COO^-)

$$[H^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ gm ion/L}$$

بعد اضافة خلات الصوديوم تركيز ايونات الهيدروجين يساوي

$$\frac{[H+]\ (Cs)}{C\ \text{acetic acid}} = Ka\ \frac{[H+] \times (0.02)}{0.1} = 1.8 \times 10^{5}$$

$$[H+] = \frac{1.8 \times 10^{5} \times 0.1}{0.02} = 9 \times 10^{5}\ \text{gm. ion/L}$$

جدول بثابت التأين لبعض الحوامض والقواعد في درجة ٢٥ْم.

اسم الحامض او القاعدة	ثابت التأين (K)
١ — هيدروكسيد الامونيوم	$١,٨١ \times ١٠^{-٥}$
٢ — حامض هيدروكسبر يتيك	$٥,٧ \times ١٠^{-٨}$
٣ — حامض هيدروسباتيك	$٨,٢ \times ١٠^{-١٠}$
٤ — حامض الكاربونيك	$٤,٣١ \times ١٠^{-٧}$ (K_1)
٥ — حامض الكاربونيك	$٤,٧ \times ١٠^{-١١}$ (K_2)
٦ — حامض الخليك	$١,٨ \times ١٠^{-٥}$
٧ — حامض الفوسفور يك	$١,١ \times ١٠^{-٢}$ (K_1)
٨ — حامض الفوسفور يك	$٥,٩ \times ١٠^{-٧}$ (K_2)
٩ — حامض الفوسفور يك	$١,٠ \times ١٠^{-١٢}$ (K_3)
١٠ — فينول	$١,٠٦ \times ١٠^{-١٠}$

محلول بفر (المنظم)

Buffer solution

ان الاس الهيدروجيني لكل من محلول كلور يد الصوديوم ومحلول خلات الامونيوم هو ٧ تقريبا، فاذا اضيف الى كل من المحلولين ١ سم^{3} من محلول ٠,١ عياري من حامض الهيدروكلوريك فان الاس الهيدروجيني لمحلول كلور يد الصوديوم يتغير من ٧ الى ٤ بينما يظل الاس الهيدروجيني لمحلول خلات الامونيوم ثابتاً عند ٧.. اما اذا اضيف الى كل من المحلولين ١ سم^{3} من محلول ٠,١ عياري من الصودا الكاوية فان الاس الهيدروجيني لكلور يد الصوديوم يتغير من ٧ الى ١٠ بينما لا يتأثر محلول خلات الامونيوم ولا يتغير الاس الهيدروجيني من هذا يتبين ان محلول خلات الامونيوم يقاوم التغير في الاس الهيدروجيني عند اضافة حامض او قاعدة وتعرف هذه الخاصية بالتأثير المنظم Buffer action اذا يمكن تعريف المحاليل المنظمة (بفر) بانها محاليل لها درجة تركيز ايون هيدروجين ثابت ولها القدرة على مقاومة اي تغيير ملموس في الاس الهيدروجيني عند اضافة كمية معقولة من حامض او قاعدة.

وتحضر المحاليل المنظمة غالباً من حامض ضعيف وملحة لقاعدة قوية، او قاعدة ضعيفة وملحها لحامض قوي والسبب في ان المحلول المنظم يكون دائماً مكونا من خليط من مادة حامضية ومادة قاعدية هو اتاحة الفرصة له لمقاومة تأثير كلا من الاحماض والقواعد على حد سواء.

وهناك انواع من المحاليل المنظمة مثل:

١ — حامض الكربونيك + بيكربونات الصوديوم.
٢ — فوسفات الصوديوم الحامضية + فوسفات الصوديوم القاعدية.
٣ — البروتينات + املاح البروتينات القاعدية.

تأثير الاحماض القوية في المحاليل المنظمة:

فمثلا اذا اخذنا المجموعة المنظمة الاولى واضفنا اليها كمية من حامض الهيدروكلوريك تحصل التفاعلات الكيمياوية المبينة في المعادلات الكيمياوية الآتية:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$$

المجموعة المنظمة

$$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$$

$$Cl^- \rightleftharpoons NaCl \qquad H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$$

نلاحظ ان المجموعة المنظمة الاولى تعطى ايونات الهيدروجين وايونات بيكرو يات وايونات الصوديوم وحامض الهيدروكلور يك فيتأين كليا و يعطى ايونات الكلور وايونات الهيدروجين. فإن ايونات الكلور تتحد مع ايونات الصوديوم مكونات كلور يد الصوديوم المتعادل، وتتحد ايونات الهيدروجين الناتجة من حامض الهيدروكلور يك مع ايونات بيكرو بات الآتية من بيكر بونات الصوديوم مكوناً جز يئات من حامض الكار بونيك ضعيف التأين. في هذه الحالة يكون الملح القلوي هو العنصر الفعال في المجموعة المنظمة حيث يتحد مع حامض الهيدروكلور يك وتخلص المجموعة المنظمة من ايونات الهيدروجين الآتية من حامض الهيدروكلور يك، و بذلك لا يكون هناك تغيير يذكر في الاس الهيدروجيني للمحلول.

تأثير اضافة القواعد القوية الى المحاليل المنظمة:

عند اضافة هيدروكسيد الصوديوم الى المجموعة المنظمة الاولى يتأين تأيناً تاماً كما في المعادلات المبينة ادناه

$$NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

المجموعة المنظمة

$$NaOH \rightleftharpoons OH^- + Na^+$$

$$OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad Na^+ \rightleftharpoons NaHCO_3$$

في هذا التفاعل يكون حامض الكاربونيك الموجود في المجموعة المنظمة هو العنصر الفعال في مقاومة التغير في الاس الهيدروجيني .

عند اضافة هيدروكسيد الصوديوم الى المحلول تتفاعل ايونات الهيدروكسيل الناتجة من تأين هيدروكسيد الصوديوم مع ايونات الهيدروجين الناتجة من تفكك حامض الكاربونيك منتجة جزيئات ماء غير متأين اي ان ايونات الهيدروكسيد المضافة قد تحولت الى ماء متعادل بفعل ايونات الهيدروجين الناتجة من تأين حامض الكاربونيك، وحينئذ يتأين جزء اخر من حامض الكاربونيك لتعويض ما فقد من ايونات الهيدروجين و يعود الاتزان الى حالته الاصلية.

مثال ١ : ان ثابت التأين لحامض الخليك في درجة ٢٥°م هو١,٨×١٠⁻٥ احسب (PH) لكل من المحاليل الاتية :

أ - محلول ٢,٠ مول/لتر حامض الخليك + ٠,٠٢ مول/لتر خلات الصوديوم.

ب-محلول ٠,٠٢ مول/لتر حامض الخليك + ٠,٢ مول/لتر خلات الصوديوم.

حل فرع أ:

$$\frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = Ka$$

$$\frac{[H+]\,[solt]}{[acid} = Ka$$

$$\frac{[H+]\,[0.02]}{[0.2]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[H+] = 1.8 \times 10^{-4}$$

$$PH = -\log [H+]$$

$$PH = -\log 1.8 \times 10^{-4} = 4-0.36 = 3.74$$

حل فرع ب:

$$\frac{[H+]\,[0.2]}{[0.02]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[H+] = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$PH = -\log 1.8 \times 10^{-6} = 6 - 0.36 = 5.74$$

مثال ٢: ما قيمة الاس الهيدروجيني (PH) في محلول منظم (بفر) يحتوي على ٠,٢ مول/لتر من حامض الخليك و٠,٠٢ مول/لتر من خلات الصوديوم بعد اضافة ١سم^٣ من محلول ٠,١ عياري من حامض الهيدروكلوريك.

الحل:

عند اضافة ١سم^٣ من ٠,١ عياري حامض الهيدروكلوريك الى لتر من محلول بفر يتأين كليا لذا يكون تركيز ايونات الهيدروجين =٠,٠٠٠١ غرام ايون، وهذه الايونات تتحد مع ايونات الخلات الآتية من خلات الصوديوم لتكوين ٠,٠٠٠١ مول/لتر حامض الخليك. لذا فان ايونات الخلات تختزل من ٠,٠٢ الى (٠,٠٢-٠,٠٠٠١ =٠,٠١٩٩ مول/لتر بينما يزداد تركيز حامض الخليك من ٠,٢ الى ٠,٢+٠,٠٠٠١ =٠,٢٠٠١ مول/لتر

$$\frac{[H+]\,[0.0199]}{[0.2001]} = 1\text{-}8 \times 10^{-5}$$

$$[H+] = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$PH = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 3.74$$

فهذه القيمة للدالة الهيدروجينية لا تختلف عن قيمة الدالة الهيدروجينية للمحلول قبل اضافة حامض الهيدروكلوريك.

تحضير محاليل منظمة مختلفة الاس الهيدروجيني

لتحضير محلول منظم في اس هيدروجيني معين، بأخذ حجم معين من الحامض ذو عيارية معروفة و يضاف اليه حجم معين من ملحه لقاعدة قوية ذو عيارية معرّوفة ايضاً و يكمل الحجم الى ٢٠٠سم٣ .

مثلا لتحضير محلول منظم(PH)=٢,٢ . يأخذ ٧,٥٢سم٣ من حامض الهيدروكلوريك عياري ٠,٢ مول/لتر و يضاف اليه ٩٢,٤٨سم٣ من كلوريد البوتاسيوم عياري ٠,٢ مول/لتر ثم يكمل الحجم الى ٢٠٠سم٣ وذلك باضافة ١٠٠سم٣ من الماء المقطر الى المزيج .

ادناه جدول بتحضير محاليل منظمة مختلفة PH قس درجة ٢٠ مْ. يخفف كل محلول الى ٢٠٠سم٣ باضافة ماء مقطر

الاس الهيدروجيني PH	٠,٢ مول/لتر KCl	٠,٢ مول/لتر HCl	٠,٢ مول/لتر KH Phthalate	الدليل
١	٠,٠٠	١١٩سم٣		ثيمول ازرق
١,١	٥,٤٤سم٣	٩٤,٥٧سم٣		ثيمول ازرق
١,٢	٢٤,٩٠سم٣	٧٥,١٠سم٣		ثيمول ازرق
١,٣	٤٠,٣٢سم٣	٥٩,٦٨سم٣		ثيمول ازرق
١,٤	٥٢,٦٠سم٣	٤٧,٤٠سم٣		ثيمول ازرق
١,٥	٦٢,٣٦سم٣	٣٧,٦٤سم٣		ثيمول ازرق
١,٦	٧٠,٠٦سم٣	٢٩,٩٠سم٣		ثيمول ازرق
١,٧	٧٦,٢٤سم٣	٢٣,٧٦سم٣		ثيمول ازرق
١,٨	٨١,١٤سم٣	١٨,٨٦سم٣		ثيمول ازرق
١,٩	٨٥,٠٢سم٣	١٤,٩٨سم٣		ثيمول ازرق
٢	٨٨,١٠سم٣	١١,٩٠سم٣		ثيمول ازرق
٢,١	٩٠,٥٤سم٣	٩,٤٦سم٣		ثيمول ازرق
٢,٢	٩٢,٤٨سم٣	٧,٥٢سم٣		ثيمول ازرق

الاس الهيدروجيني PH	٠,٢ مول/لتر	٠,٢ مول/لتر	٠,٢ مول/لتر	الدليل
٢,٣		٤٦,٦٠سم٣	٥٠سم٣	ثيمول ازرق
٢,٤		٣٩,٦٠سم٣	٥٠سم٣	ثيمول ازرق
٢,٦		٣٣,٠٠سم٣	٥٠سم٣	ثيمول ازرق
٢,٨		٢٦,٥٠سم٣	٥٠سم٣	مثيل برتقالي
٣,٠		٢٠,٤٠سم٣	٥٠سم٣	مثيل برتقالي
٣,٢		١٤,٨٠سم٣	٥٠سم٣	مثيل برتقالي
٣,٤		٩,٩٥سم٣	٥٠سم٣	مثيل برتقالي
٣,٦		٦,٠٠سم٣	٥٠سم٣	مثيل برتقالي
٣,٨		٢,٦٥سم٣	٥٠سم٣	وبروموكريترول الاخضر

الاس الهيدروجيني PH	٠,٢ مول/لتر $C_6H_4(COOH)COOK$	٠,٢ مول/لتر NaOH	٠,٢ مول/لتر KH_2PO_4	الدليل
٤,٠	٥٠سم٣	٠,٤٠سم٣		مثيل برتقالي
٤,٢	٥٠سم٣	٣,٦٥سم٣		مثيل برتقالي
٤,٤	٥٠سم٣	٧,٣٥سم٣		مثيل احمر
٤,٦	٥٠سم٣	١٢,٥٠سم٣		مثيل احمر
٤,٨	٥٠سم٣	١٧,٥٠سم٣		مثيل احمر
٥,٠	٥٠سم٣	٢٣,٦٥سم٣		مثيل احمر
٥,٢	٥٠سم٣	٢٩,٧٥سم٣		مثيل احمر
٥,٤	٥٠سم٣	٣٥,٢٥سم٣		مثيل احمر
٥,٦	٥٠سم٣	٣٩,٧٠سم٣		مثيل احمر
٥,٨	٥٠سم٣	٤٣,١٠سم٣		مثيل احمر
٦	٥٠سم٣	٤٧سم٣		مثيل احمر

الاس الهيدروجيني PH	٠,٢ مول/لتر NaOH	٠,٢ مول/لتر H_3BO_3 - KCl	٠,٢ مول/لتر	الدليل
٦,٢		٨,٥٥سم^3	٥٠سم^3	مثيل احمر
٦,٤		١٢,٦٠سم^3	٥٠سم^3	مثيل احمر
٦,٦		١٧,٧٤سم^3	٥٠سم^3	بروموكريزول بنفسجي
٦,٨		٢٣,٦٠سم^3	٥٠سم^3	بروموكريزول بنفسجي
٧		٢٩,٥٤سم^3	٥٠سم^3	بروموثايمول ازرق
٧,٢		٣٤,٩٠سم^3	٥٠سم^3	بروموثايمول ازرق
٧,٤		٣٩,٣٤سم^3	٥٠سم^3	بروموثايمول ازرق
٧,٦		٤٢,٧٤سم^3	٥٠سم^3	بروموثايمول ازرق
٧,٨		٤٥.١٧سم^3	٥٠سم^3	فينول احمر
٨		٤٦,٨٥	٥٠سم^3	فينول احمر

الاس الهيدروجيني PH	٠,٢ مول/لتر NaOH	٠,٢ مول/لتر H_3BO_3 - KCl	
٨,٢	٥,٩٠سم^3	٥٠سم^3	فينول احمر
٨,٤	٨,٥٥سم^3	٥٠سم^3	فينول احمر
٨,٦	١٢ سم^3	٥٠سم^3	فينولفثالين
٨,٨	١٦,٤٠سم^3	٥٠سم^3	فينولفثالين
٩,٠	٢١,٤٠سم^3	٥٠سم^3	فينولفثالين
٩,٢	٢٦,٧٠سم^3	٥٠سم^3	فينولفثالين
٩,٤	٣٢,٠سم^3	٥٠سم^3	فينولفثالين
٩,٦	٣٦,٨٥سم^3	٥٠سم^3	فينولفثالين
٩,٨	٤٠,٨٠سم^3	٥٠سم^3	فينولفثالين
١٠,٠	٤٣,٩٠سم^3	٥٠سم^3	فينولفثالين

الانتشار والتنافذ (الانتشار الغشائي) والضغط التنافذي

Diffusion Osmosis and osmotic pressure

فلو وضعنا عدة بلورات من كبريتات النحاس الازرق في قعر بيكر، ثم اضفنا كمية من الماء المقطر الى هذه البلورات نلاحظ بعد فترة من الزمن انتشار اللون الازرق في المحلول كله وبدرجة واحدة ومتجانسة. فعلى ضوء هذه التجربة يمكن تعريف ظاهرة الانتشار بكونها تلك الظاهرة التي تتظمن انتقال جزيئات او ايونات المادة المذابة بين جزيئات المادة المذيبة.

اذا وضعنا محولاً من السكر في انبوبة طويلة مغطاة نهايتها بغشاء حيواني، ثم وضعنا الانبوبة في اناء يحتوي على ماء مقطر فاننا نلاحظ ان مستوى المحلول في الانبوبة يبدأ بالارتفاع تدريجياً وذلك بسبب دخول الماء خلال الغشاء الى الانبوبة. ان محلول الانبوبة يستمر في الارتفاع حتى يتساوى ضغط المحلول الموجود في الانبوبة اي ضغط المحلول الذي فوق الغشاء، مع الضغط الذي يدفع الماء خلال الغشاء من الاسفل. وعليه يمكن تعريف التنافذ بأنه عملية الانتشار خلال غشاء انتقائي (نصف ناضح) الذي يسمح بمرور دقائق المذيب ولا يسمح بمرور دقائق المذاب. ويعرف الضغط التنافذي عادة بأنه زيادة من الضغط يجب ان تسلط على محلول معين كي تمنع تسرب المذيب اليه خلال غشاء نصف ناضح عندما يفصل هذا الغشاء المحلول عن المذيب.

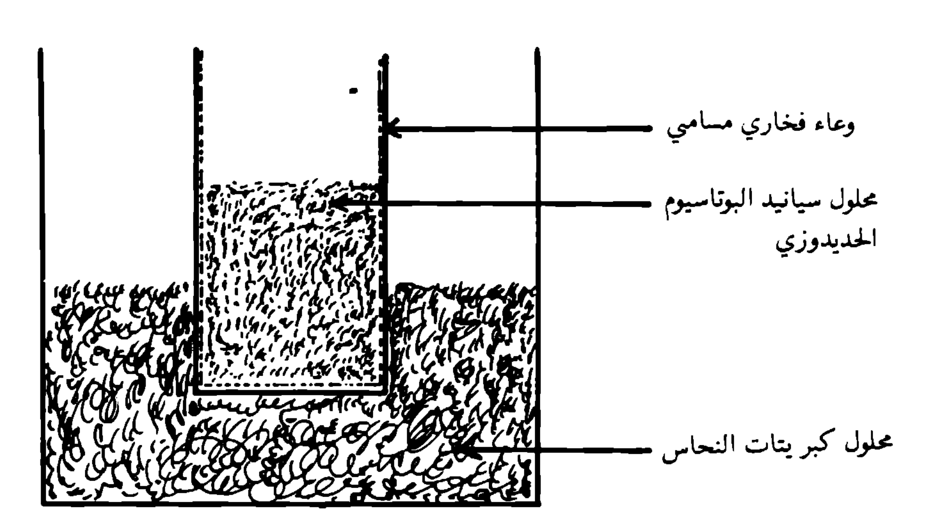
تعتمد عملية التنافذ اعتماداً كلياً على الغشاء المستخدم. والغشاء نصف الناضح هو الذي يسمح لجزيئات المذيب فقط بالمرور خلاله.

ان ورقة الترشيح تسمح بمرور دقائق المذاب وجزيئات المذيب لذلك تعتبر (تام النضوج) او (تام النفاذية) ولا يعتبر ورق البارشمنت من الأغشية الشبه منفذة المثالية، وذلك لأنه يسمح لبعض جزيئات المذاب بالمرور خلاله.

أما سيانيد النحاس الحديدوزي [$Cu_2Fe(CN)_6$] يعتبر من الاغشية الشبه منفذة المثالية لأنه يمنع مرور جزيئات المذاب منعاً باتاً ويسمح فقط بمرور جزيئات المذيب. ويحضر هذا الغشاء بترسيب سيانيد النحاس الحديدوزي خلال جدران وعاء فخاري مسامي، ويتم ذلك بملء وعاء فخاري مسامي بمحلول مشبع من سيانيد البوتاسيوم الحديدوزي ثم غمره في محلول كبريتات النحاس ونتيجة تفاعل سيانيد البوتاسوم الحديدوزي مع كبريتات النحاس يتكون

غشاء من سيانيد النحاس الحديدوزي الذي يترسب بين مسامات الوعاء الفخاري. كما في المعادلة الآتية:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2CuSO_4 \longrightarrow Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4$$



شكل يبين ترسيب سيانيد النحاس الحديدوزي

«منشأ الضغط التنافذي وتفسير ظاهرة التنافذ»

وضعت فرضيات عديدة لتفسير ظاهرة التنافذ ومنشأ الضغط التنافذي وهذه الفرضيات هي:

١ — الغشاء نصف الناضح يعمل عمل منخل له مسافات صغيرة جداً بحيث تسمح بمرور جزيئات المذيب دون المذاب، ولكن هذا الفرض غير صحيح لأن جزيئات الماء قد تكون اكبر من ايونات او جزيئات المادة المذابة وبرغم ذلك تمر جزيئات الماء ولا تمر ايونات او جزيئات المذاب خلال الغشاء نصف الناضح.

٢ — والفرض الثاني ينص على ان الغشاء نصف الناضح يفعل فعل حزمة من الانابيب الشعرية الدقيقة، وفي هذه الحالة تكون الخاصية الشعرية هي العامل الذي يسبب التنافذ.

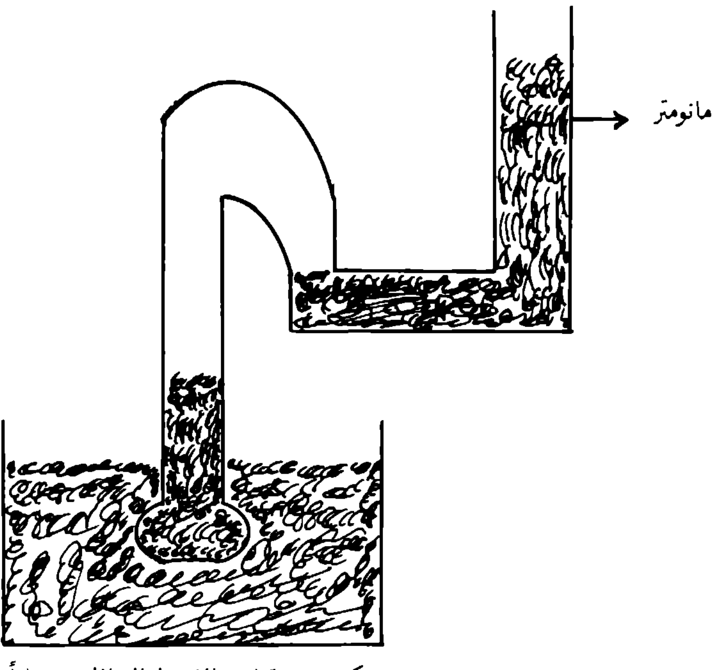
٣ — الفرض الثالث ينص على ان ظاهرة التنافذ تخضع لنظرية الذوبان المفضل القائلة بأن لاحدى المادتين (المذيب هنا) افضلية الذوبان في الغشاء، فنفذ من جانب وتخرج منه الى جانب آخر.

٤ — من الوجهة الديناميكية يحدث الانتشار في الاتجاه الذي يساعد على ايجاد حالة اتزان بين المحلولين المفصولين بالغشاء شبه الناضح. ولما كان ضغط بخار المحلول المخفف (المذيب النقي) اعلى من نظيره في المحاليل الاكثر تركيزا لهذا ينتقل المذيب من المحاليل المخففة الى المحاليل المركزة.

٥ — ان الضغط التنافذي ينشأ من اصطدامات جزيئات المحلول على الغشاء. اذا كان عدد الاصطدامات التي يوقعها المذيب على جدار الغشاء المواجه له اكثر من عدد الاصطدامات التي يوقعها المحلول على الجدار المقابل فان المذيب ينفذ من خلال الغشاء الى المحلول محاولاً مساواة تلك الاصطدامات على جانبي الغشاء.

ويمثل الضغط التنافذي القوة الواقعة على السنتميتر المربع من سطح الغشاء نتيجة مرور المذيب خلاله.

هذا و يقاس الضغط التنافذي عملياً بواسطة مانومتر زئبقي كما مبين في الشكل ادناه.



شكل يبين قياس الضغط التنافذي عملياً

٦ – وهنـاك تفسيراً آخر لمنشأ الضغط التنافذي هو الاختلاف في خاصية التوتر السطحي بين المحلولين.

«قوانين الضغط التنافذي»

بين العالم (فانت هوف) سنة ١٨٥٥م ان هنالك شبها كبيراً بين الضغط التنافذي والضغط الغازي، ووجد بأن قوانين الغازات ينطبق على المحاليل المخففة وفيما يلي توضيح ذلك:

١ – **قانون بويل:** يزداد الضغط التنافذي لمحلول بازدياد تركيز المذاب فيه، اي يتناسب الضغط التنافذي طردياً مع التركيز المولاري للمحول. وكلما يزداد تخفيف محلول يقل تركيزه المولاري و يقل تبعا لذلك الضغط التنافذي له. ومن هذا يتبين بأن الضغط التنافذي يتناسب تناسباً عكسياً مع حجم المحلول الذي يحتوي على نفس المقدار من المادة المذابة.
فاذا فرضنا ان حجم المحلول الذي يحتوي على مول واحد من مادة مذابة (ح) وضغطه التنافذي (ض) فان:

ح ض = مقدار ثابت، عند ثبوت درجة الحرارة.

و ينطبق هذا القانون على المحاليل المخففة كما يتبين ذلك في الجدول ادناه:

التركيز غم / لتر	الضغط تنافذي ض (جو)	حجم المحلول الحاوي على مول (ح) لتر	ح ض = ثابت (جو لتر)
٢,٠٢	٠,١٣٤	١٦٩,٣	٢٢,٧
١٠,٠٠	٠,٦٦	٣٤,٢	٢٢,٦
٢٠,٠٠	١,٣٢	١٧,١	٢٢,٦
٤٥,٠٠	٢,٩٧	٧,٦	٢٢,٦
٩٣,٠٠	٦,١٨	٣,٦٥	٢٢,٥

الجدول اعلاه يبين الضغط التنافذي لمحاليل سكر القصب المائية في درجة الصفر المئوي

٢ — **قانون شارك:** لقد وجد بأن الضغط التنافذي لمحلول يتناسب طردياً مع درجة حرارته المطلقة عند ثبوت الحجم كما هو الحال مع الغازات.

فلو رمزنا لضغط حجم معين لمحلول مولاري بـ(ض) ودرجة حرارته المطلقة بـ(ط) فان:

ض = ثابت × ط (عند ثبوت حجم المحلول)

او ان $\frac{ض}{ط}$ = ثابت

والجدول ادناه يبين تغير الضغط التنافذي لمحلول مولاري من سكر القصب مع درجة الحرارة المطلقة.

درجة مطلقة	(ض) جو	ـــ=ثابت	جو/درجة مطلقة
٢٧٣	٧,٠٨٥	٠,٠٢٥٩	
٢٨٣	٧,٣٣٤	٠,٠٢٥٩	
٢٩٣	٧,٦٠٥	٠,٠٢٥٩	
٢٩٨	٧,٧٢٩	٠,٠٢٥٩	

٣ — **القانون العام:** لما كان الضغط التنافذي لمحلول يتناسب طرديا مع درجة حرارته المطلقة وعكسياً مع حجم المحلول طبقاً لقانوني شارك و بويل، فانه يمكن التعبير عن المحاليل بمعادلة شبيهة بالمعادلة العامة للغازات، الى ان:

ح ض = ن ر ط

«اهمية التنافذ والضغط التنافذي»

١ — ان عملية الامتصاص في النباتات تعتمد على التنافذ والضغط التنافذي. من المعروف ان الشعيرة الجذرية في جذور النباتات عبارة عن امتداد لخلية واحدة من خلايا البشرة. وتكون الشعيرة الجذرية حاوية على العصير الخلوي ومحاطة بغشاء سايتوبلازمي. وبما ان تركيز العصير الخلوي اعلى من تركيز المحلول الموجود في التربة، لذا فان الماء ينتقل من محلول التربة الى الشعيرة الجذرية تبعاً لظاهرة التنافذ، و بدخول الماء الى العصير الخلوي

يقل تركيز المحلول و يصبح اقل من تركيز العصير الخلوي للخلية المجاورة. ونتيجة لهذا ينتقل الماء من الشعيرات الجذرية الى الخلايا المجاورة وهكذا ينتقل من خلية الى أخرى حتى يصل الى الخلايا الخشبية.

٢ — كر يات الدم الحمراء محاطة بغشاء نصف ناضح و بداخلها الهيموكلوبين ومواد عضوية وغير عضوية. عند وضعها في محلول كلوريد الصوديوم الذي تركيزه ٠,٩٪ لا يطرأ عليها اي تغير لأن تركيز هذا المحلول مساو لتركيز كريات الدم الحمراء. وعلى ذلك فكمية ما يخرج منها من ماء متساوي لكمية الماء الداخلة اليها.
أما اذا وضعت كريات الدم الحمراء في محلول كلوريد الصوديوم تركيزه اعلى من ٠,٩٪ فانها تنكمش وتتجعد والسبب في ذلك هو انتقال الماء من الكريات الحمراء ذات الضغط التنافذي الواطيء الى المحلول الخارجي ذات الضغط التنافذي العالي طبقاً لنظرية الانتشار الغشائي (التنافذ).
اما اذا وضعنا الكريات الحمراء في الماء المقطر فانها تنتفخ شيئاً فشيئاً الى ان يتمزق الجدار الخارجي للكرية، والسبب في ذلك ان الضغط التنافذي لكريات الدم الحمراء اعلى من الضغط التنافذي للماء المقطر، لذا يدخل الماء المقطر الى داخل كريات الدم الحمراء و بذلك تنتفخ الكرية الى ان يتمزق الجدار.

٣ — انتقال السوائل من الدم الى الانسجة و بالعكس يعتمد على ظاهرة التنافذ والضغط التنافذي. فضغط الدم في الانابيب الشعرية يسبب دخول السوائل من الدم الى الانسجة. ولما كان ضغط الدم اعلى من الضغط التنافذي لبروتينات الدم لذلك تنتقل السوائل من الدم الى الانسجة، اما في الحالات التي يقل فيها بروتين الدم كما في التهاب الكلى الحاد فان الضغط التنافذي للبروتينات يقل جداً بينما يظل ضغط الدم في الانابيب الشعرية ثابتا، لذا نتيجة لذلك يزداد دخول السوائل الى الانسجة بقوة اكثر و بكمية اكبر. وهذا يفسر التورم الذي يحدث في مثل هذه الحالات.

«تحضير المحاليل القياسية»

تعرف المواد التي تصلح لتحضير محاليل قياسية منها بالمواد القياسية. وتمتاز المواد القياسية بما يلي:

١ — يسهل الحصول عليها وتنقيتها وتجفيفها بالتسخين الى حوالي ١١٠ْم ثم الاحتفاظ بها بعد ذلك بحالة نقية.

٢ — لا تكون متميعة او تتأكسد في الجو او تمتص ثاني اوكسيد الكاربون، ولا يتغير تركيبها اثناء الاحتفاظ بها.

٣ — يجب ان لا تزيد نسبة الشوائب فيها على ٠,٠١٪ الى ٠,٠٢٪.

٤ — يجب ان يكون وزنها المكافيء عاليا حتى يكون الخطأ الناجم عن وزنها صغيراً. فالدقة في الوزن يجب ان تكون لحد ٠,٠١ ملغم الى ٠,٠٢ ملغم.

٥ — يجب ان تكون المادة سهلة الذوبان في المذيبات المناسبة.

في تحضير جميع المحاليل يجب ان تكون المادة جافة وخالية من جميع الماء التبلور. ان ازالة ماء التبلور من المادة تتم بتجفيف المادة في فرن درجة حرارته تكون (١١٠ْم) ولمدة (١٢) ساعة. وكذلك يمكن تجفيف المادة بواسطة مواد كيمياوية مجففة مثل كلوريد الكالسيوم، حامض الكبريتيك، خامس اوكسيد الفوسفور بشرط ان لا تتفاعل هذه المواد مع المادة.

يجب استعمال الماء المقطر في تحضير المحاليل وكتابة عيارية المحلول او تركيزه على القنينة بعد تحضيره.

وهناك نوعان من التركيز:

النوع الاول يسمى بتركيز (الوزن/الحجم): وهو المحلول المئوي الذي يحتوي المئة سنتمتر مكعب منه على وزن معين من المذاب.

والنوع الثاني يسمى بتركيز (الوزن/الوزن): هو المحلول الذي يحتوي المئة غرام منه على وزن معين من المذاب هناك طريقتان لتخفيف المحاليل المئوية:

الطريقة الاولى تكون على القاعدة الآتية:

حجم المحلول المركز × النسبة المئوية للمحلول المركز = حجم المحلول المخفف × النسبة المئوية بعد التخفيف.

اذا فرضنا حجم المحلول المركز هو (ح) والنسبة المئوية للمحلول المركز (م)، وحجم المحلول المخفف (حَ) والنسبة المئوية بعد التخفيف (مَ)

∴ ح × م = حَ × مَ

مثال: ما هو حجم المحلول الذي تركيزه ٩٥٪ واللازم اخذه لتحضير لتر منه ذو تركيز ٧٠٪.

ح × م = حَ × مَ
ح × ٩٥ = ١٠٠٠ × ٧٠

ح = $\frac{٧٠ \times ١٠٠٠}{٩٥}$ = ٧٣٦,٨سم^3 يجب ان يأخذ من المحلول المركز ويخفف الى لتر باضافة ماء مقطر للحصول على تركيز ٧٠٪.

أما الطريقة الثانية فهي تتم بأخذ حجم من المحلول المركز مساو يا لتركيز المحلول بعد التخفيف ثم يضاف اليه ماء مقطر الى ان يصبح حجم المحلول مساو يأ لتر يكز المحلول المركز.

مثلا اذا كان لدينا محلولاً تركيزه ٨٥٪ واردنا ان نحضر منه محلولاً تركيزه ١٪. نأخذ من المحلول المركز ١سم^3 ونخففه الى ٨٥سم^3 وذلك باضافة ٨٤سم^3 من الماء المقطر.

مثال: ان النسبة المئوية لحامض الهيدروكلوريك ٤٢,٦٪ وزن/حجم. المطلوب تحضير المحاليل الآتية:

١ — تحضير محلول ١٪: يأخذ ١سم^3 من الحامض المركز ويخفف بواسطة الماء المقطر الى ٤٢,٦سم^3.
٢ — تحضير محلول ٥٪: بأخذ ٥سم^3 من الحامض المركز ويخفف الى ٤٢,٦سم^3.
٣ — تحضير محلول ٧٪: بأخذ ٧سم^3 من الحامض المركز ويخفف الى ٤٢,٦سم^3.

«قياس الالوان»

Colorimetry

ان اغلب تحليلات الكيمياء السريرية او الحيوية Clinical Chemistry تعتمد على اساس قياس الالوان، وذلك بعد الحصول على محلول ملون نتيجة التفاعل الكيمياوي، ان قياس تركيز ذلك المركب يتم بواسطة قياس مقدار امتصاص الضوء عندما تمر الاشعة الضوئية خلال المحلول الملون وكلما كان المحلول مخفف كلما قلت الاشعة التي يمتصها وزادت كمية الاشعة المارة. اي ان الكثافة الضوئية تتناسب تناسباً طردياً مع تركيز المادة الملونة وسمك المحلول الملون ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة الرياضية التالية:

الكثافة الضوئية = ث × ت × س

حيث أن (ث) ثابت التناسب و(ت) تركيز المادة الملونة و(س) سمك المحلول الملون.

وتوجد عدة انواع من اجهزة قياس الالوان بعضها قديمة، منها جهاز مقارنة الالوان وهو جهاز بسيط فيه زجاجات ملونة حسب تركيز تدريجي موضوعة على قرص دوار وفيه مكان خاص لوضع انبوبة الاختبار المحتوية على المادة المجهولة وبمقارنة لون المحلول في انبوبة الاختبار مع الزجاجات الملونة تعطى درجة تركيز المحلول المجهول. ومن الاجهزة القديمة ايضاً جهاز الالوان بالعين المجردة. وفيه يقارن لون المحلول المجهول مع لون محلول قياس و بتطبيق قانون (بير Beer) يمكن معرفة تركيز المجهول. ان هذه الاجهزة قديمة وغير دقيقة. اما الاجهزة الحديثة لقياس الالوان فيها خلية كهربائية ضوئية حساسة التي تقيس الضوء النافذ من المحلول، وفيها ايضاً مناشير زجاجية للحصول على الضوء الاحادي التقريبي من لون الطيف. وهذه الاجهزة تسمى بـ(جهاز قياس الالوان الكهربائي).

جهاز قياس الالوان الكهربائي

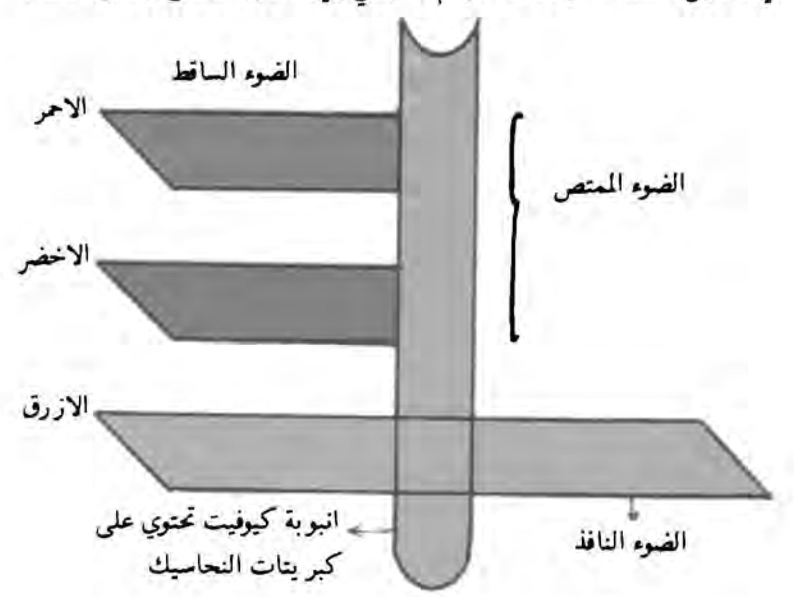
Photo. electric Colorimetry

في جهاز قياس الالوان الكهربائي ان كمية الضوء المار خلال محلول ملون تعين كثافة لون المحلول التي تؤدي الى معرفة تركيز المحلول.

ان جميع الالوان تتركب في ثلاثة الوان رئيسية وهي:
«الاحمر، الاخضر، الازرق».

عندما تمر حزمة ضوئية متكونة من هذه الالوان ومحتوية على اطوال امواج مختلفة خلال محلول ملون فان قسم من الضوء الساقط يمتص من قبل المحلول والباقي يمر خلال المحلول.

مثلا ان محلول كبريتات النحاسيك ازرق اللون والسبب في ذلك هو عند مرور ضوء متعدد الالوان في المحلول فان الالوان الرئيسية الاحمر والاخضر يمتصان من قبل محلول كبريتات النحاسيك و يبقى اللون الرئيسي الازرق الذي يخترق المحلول و يظهر للعين وهكذا بالنسبة لبقية الالوان في المحاليل المختلفة الالوان. ادناه رسم تخطيطي يبين الضوء الممتص والضوء النافذ.

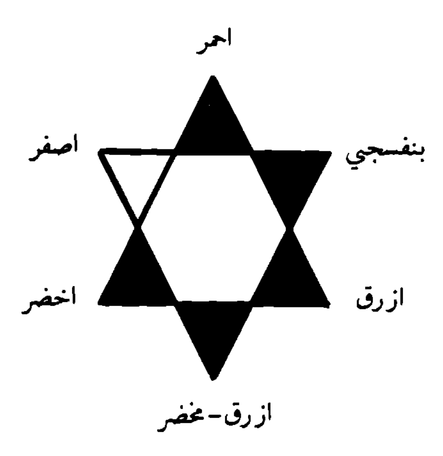


رسم تخطيطي بين الضوء الممتص والضوء النافذ.

وهكذا فعند مرور ضوء في محلول دايكرومات البوتاسيوم فان المحلول يمتص جميع الوان الطيف عدا اللون الاصفر الذي ينفذ خلال المحلول و يظهر للعين.

من الحقائق الثابتة ان لكل لون رئيسي لون اخر يعرف باللون المتمم Complementary ان الالوان المتممة للالوان الرئيسية في الضوء الاعتيادي هي:

١ — اللون الاصفر الذي يتكون من مز يج اللون الاحمر والاخضر.
٢ — اللون البنفسجي الذي يتكون من مزج اللون الاحمر مع الازرق.
٣ — اللون الازرق-المخضر الذي يتكون من مزج اللون الازرق مع اللون الاخضر كما في الشكل المبين ادناه.



مخطط يبين الالوان الرئيسية والوان المتممة

ان لكل محلول ملون نطاق للامتصاص وهذا النطاق يكون في حدود طول الموجة التي تطابق لون المحلول. ويمكن رؤية نطاق الامتصاص (الوان الطيف) بواسطة المطياف Spectroscop الذي يحلل الضوء الابيض او الضوء متعدد الالوان الى الوان الطيف الذي عبارة عن اللون البنفسجي، الازرق، الاخضر، الاصفر، الاحمر، البرتقالي. وان لكل لون من هذه الالوان طول

موجة معينة مقاس بمليمايكرون كما مبين في الجدول المبين ادناه:

اللون	طول الموجة
١ — بنفسجي	من ٤٠٠ - ٤٤٠
٢ — ازرق	من ٤٠٠ - ٤٩٠
٣ — اخضر	من ٤٩٠ - ٥٦٠
٤ — اصفر	من ٥٦٠ - ٦٠٠
٥ — برتقالي	من ٦٠٠ - ٦٤٠
٦ — احمر	من ٦٤٠ - ٦٨٠
٧ — تحت الحمراء	من ٦٨٠ - ٧٣٠

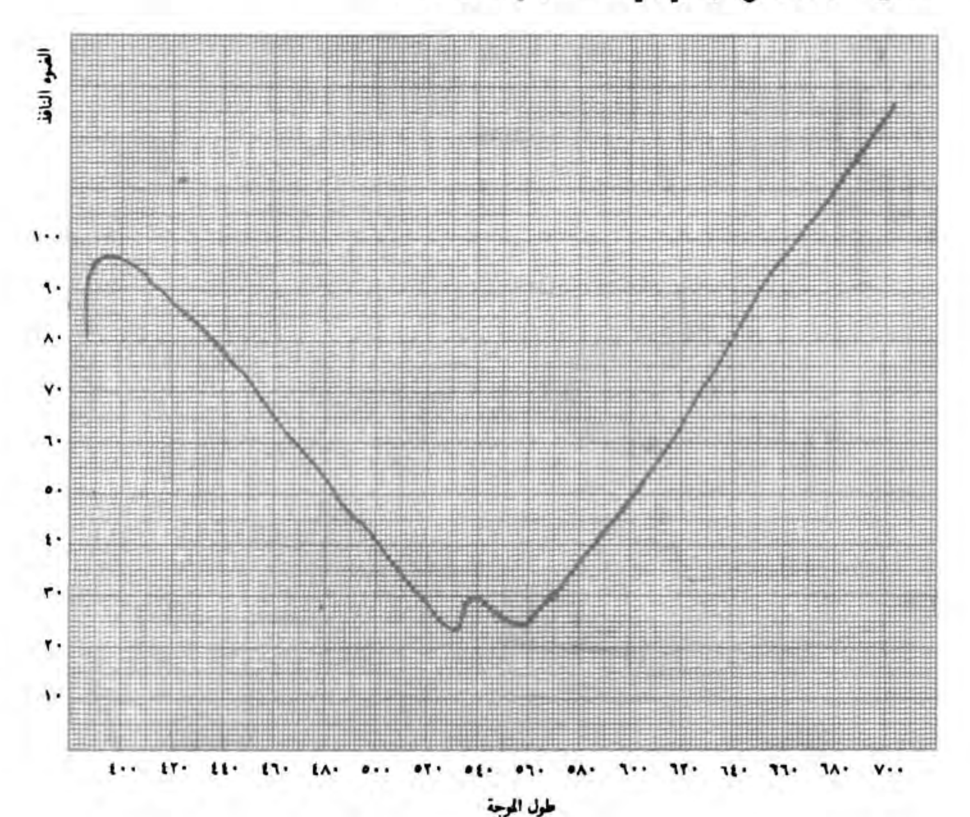
ويمكننا ايجاد طول الموجة لكل لون بواسطة رسم خط بياني لمنحنى الامتصاص.

مثلاً: لايجاد طول الموجة للضوء النافذ من محلول برمنگنات البوتاسيوم نرسم خط بياني يبين نسبة الضوء النافذ Transmission حسب طول الموجة.

يحضر محلول برمنگنات البوتاسيوم ٠,٠١ عياري، يفتح جهاز (سبكتروفوتومتر Spectrophotometer) و يضبط طول الموجة على ٤٠٠ مليمايكرون، ثم تصفر الجهاز بواسطة زر تصفير الجهاز.

نضع ماء مقطر في انبوبة (كيوفيت Cuvette ونضع الانبوبة في مكانها الخاص في جهاز سبكتروفوتومتر ثم نفتح زر الضوء النافذ حتى يصبح المؤشر على ١٠٠ اي تصبح كمية الضوء النافذ في الماء المقطر (١٠٠٪). بعد ذلك نأتي بانبوبة كيوفيت اخرى ونضع فيها محلول برمنكنات البوتاسيوم ٠,٠١ عياري ونسجل مقدار الضوء النافذ على الخط البياني مقابل ٤٠٠ مليمايكرون وليكن ٩٨٪. والآن نغير طول الموجة من ٤٠٠ الى ٤٢٠ مليمايكرون ونعيد التجربة ونسجل مقدار الضوء النافذ مقابل طول الموجة الجديدة على الخط البياني هكذال نستمر بتغيير طول الموجة في كل مرة مقدار ٢٠ مليمايكرون ونسجل مقدار الضوء النافذ على الخط البياني في كل تغير الى ان يصبح طول الموجة ٧٠٠ مليمايكرون، ثم نرسم الخط البياني بحيث

يمثل الخط الافقي طول الموجة والخط العمودي يمثل الضوء النافذ Transmission و يظهر منحنى الامتصاص كما مبين في الخط البياني المدون ادناه.



خط بياني يبين منحنى الامتصاص $KMnO_4$

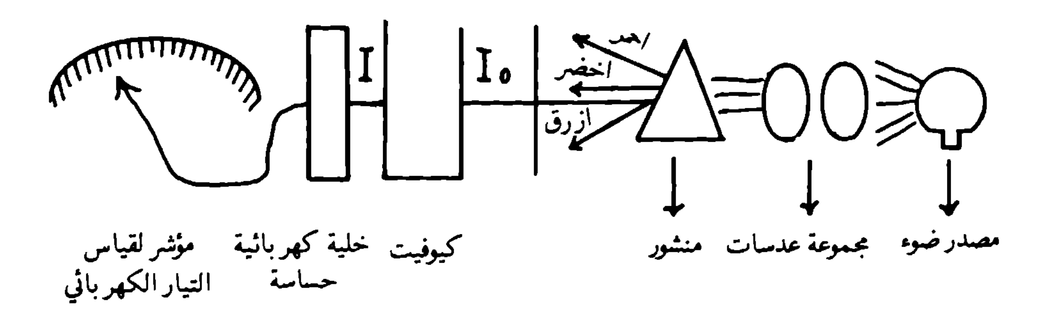
يظهر من منحنى الامتصاص ان احسن طول الموجة لمحلول برمنكنات البوتاسيوم يتراوح بين ٥٢٠-٥٦٠ مليمايكرون.

جهاز سبكتروفوتومتر

Spectrophotometer

يتكون جهاز سبكتروفوتومتر من الاجزاء التالية :

١ — مصدر الضوء Light Source
٢ — مجموعة عدسات لتحويل الضوء الى موجات مستقيمة
٣ — المطياف (منشور Prism
٤ — انبوبة زجاجية خاصة لوضع المحاليل Cuvette
٥ — خلية كهربائية حساسة للضوء Photo electric cell
٦ — جهاز قياس التيار الكهربائي Galvanometer



رسم تخطيطي يبين اجزاء جهاز سبكتروفوتومتر

العناية بالجهاز وطريقة الاستعمال :

١ — يجب وضع الجهاز في مكان ثابت بعيداً عن اي اهتزاز ميكانيكي او كهربائي .
٢ — ربط الجهاز بتيار كهربائي ثابت الفولتية اي فرق الجهد .
٣ — تجنب مرور اي ضوء شديد مباشرة في انبوبة كيوفيت .
٤ — اختيار طول الموجة المناسبة وحسب ما يذكر في طريقة التحليل .
٥ — فتح الزر الكهربائي للجهاز، وترك الجهاز لمدة خمسة دقائق لأجل وصول الجهاز الى درجة حرارة ثابتة .

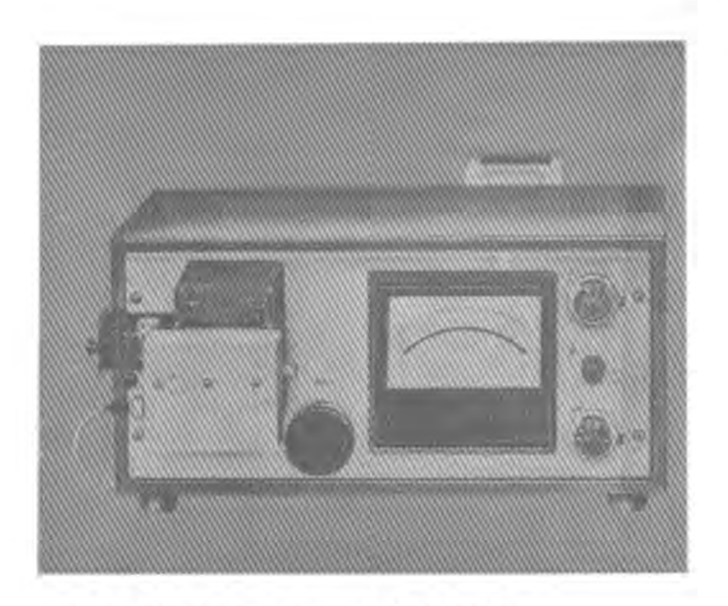
٦ – تنظيف انبوبة كيوفيت بقطعة قاش نظيفة و يابسة ثم يوضع فيها محلول (البلانك Blank)، و بعد ذلك يوضع الانبوبة في محلها الخاص في الجهاز.

٧ – يحرك مفتاح التصفير حتى يصبح المؤشر على الصفر. ثم يحرك مفتاح الضوء النافذ حتى يصبح المؤشر على رقم ١٠٠.

٨ – ترفع الانبوبة الحاو ية على البلانك و يوضع مكانه انبوبة كيوفيت محتو ية على المحلول المراد قياس تركيزه ويجل الرقم الذي يصله المؤشر.

٩ – ترفع انبوبة كيوفيت الحاو ية على المحلول المراد قياس تركيزه، و يوضع مكانه انبوبة كيوفيت المحتو ية على المحلول القياس معروف التركيز و يسجل الرقم الذي يصله المؤشر.

في كثير من التفاعلات الكيمياو ية يكون البلانك عبارة عن الماء المقطر لذلك يستعمل الماء المقطر في تصفير الجهاز.



SPEKOL-10 Spectrophotometer

جهاز سبكتروفوتومتر لقياس تركيز المواد

قــوس التدريجــات

Cälibration curve

هنـاك نـوعين مـن قـوس التـدريجـات، النوع الاول يعطي العلاقة بين تركيز المادة والكثافة الضـوئيـة، وتـكـون هذه العلاقة علاقة مباشرة اي ان التركيزيتناسب تناسبا طردياً مع الكثافة الضـوئيـة لـذا يكون الخط البياني مستقيماً ماراً بالنقطة الاصلية. اما النوع الثاني يعطي العلاقة بين تـركيز المـادة والـضـوء النافذ، وتكون هذه العلاقة علاقة غير مباشرة، اي ان التركيز يتناسب تناسباً عكسياً مع الضوء النافذ. لذا يكون الخط البياني منحنياً.

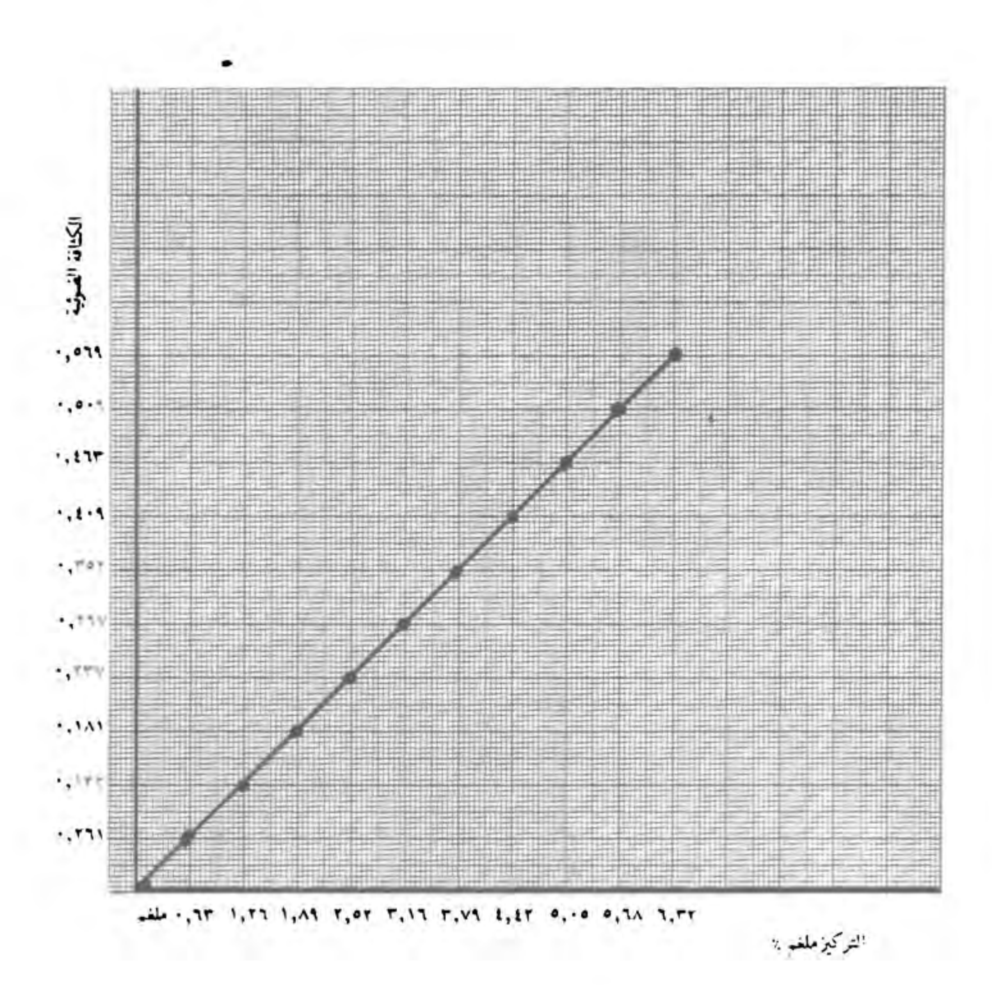
ولـعمـل قوس التدريجات لأي محلول يجب تحضير محاليل مختلفة التراكيز بشكل تدريجي من محـلـول قياس عالي التركيز الى محلول قياس واطيء التركيز ثم تسجيل جميع قراءات هذه التراكيز على خط بياني بدقة.

مثال: عمل قوس التدريجات لمحلول برمنكنات البوتاسيوم:

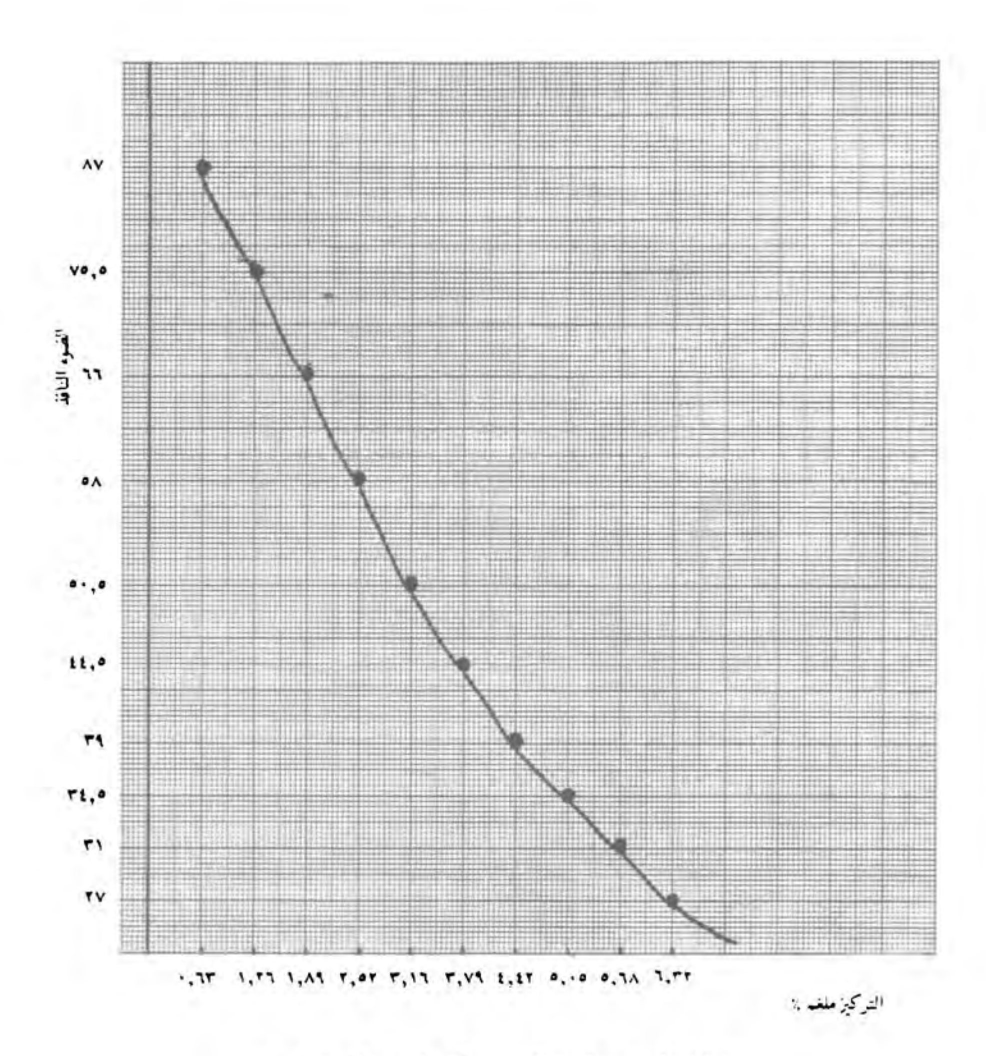
يحضر محـلـول بـرمـنكنات البوتاسوم ٠,١ عياري، ثم يأخذ (٤ سم^{٣}) من المحلول ويخفف الى ٢٠٠سم^{٣} باضافة ماء مقطر في قنينة حجمية سعة ٢٠٠سم^{٣} فيصبح تركيز المحلول بعد التخفيف ٦,٣٢٪ مـلـغـم. ومـن هـذا المحـلـول الاسـاسـي يحضر (١٠) محـالـيل مختلفة التراكيز لبرمنكنات البوتاسيوم حسب الجدول المبين ادناه:

الضوء النافذ T	الكثافة الضوئية O.D	تركيز بالملغم ٪	محاليل مختلفة التراكيز من المحلول الاساس: المحلول الاساس سم^{٣}	محاليل مختلفة التراكيز من المحلول الاساس: H_2O
٢٧	٠,٥٦٩	٦,٣٢ ملغم	١٠سم^{٣}	—
٣١	٠,٥٠٩	٥,٦٨ ملغم	٩سم^{٣}	١ سم
٣٤,٥	٠,٤٦٣	٥,.٥٦ ملغم	٨سم^{٣}	٢سم^{٣}
٣٩	٠,٤٠٩	٤,٤٢ ملغم	٧سم^{٣}	٣سم^{٣}
٤٤,٥	٠,٣٥٢	٣,٧٩ ملغم	٦سم^{٣}	٤سم^{٣}
٥٠,٥	٠,٢٩٧	٣,١٦ ملغم	٥سم^{٣}	٥سم^{٣}
٥٨,٠	٠,٢٣٧	٢,٥٢ ملغم	٤سم^{٣}	٦سم^{٣}
٦٦	٠,١٨١	١,٨٩ ملغم	٣سم^{٣}	٧سم^{٣}
٧٥,٥	١,١٢٢	١,٢٦ ملغم	٢سم^{٣}	٨سم^{٣}
٨٧	٠,٠٦١	٠,٦٣	١سم^{٣}	

ومن المعلومات المدونة في الجدول اعلاه يمكن عمل خط بياني احدهما للعلاقة بين التركيز والكثافة الضوئية والثاني للعلاقة بين التركيز والضوء النافذ كما مبين ادناه:



خط بياني يبين العلاقة بين تركيز المادة والكثافة الضوئية



خط بياني يبين العلاقة بين تركيز المادة والضوء النافذ

قوانين قياس الالوان:

يوجد قانوني بربط العلاقة بين تركيز المادة وقياس الالوان.

القانون الاول – قانون (لمبرت) الذي ينص على ان الضوء النافذ يتناسب عكسيا مع عمق اوسمك المحلول فكلما زاد السمك قل الضوء النافذ.

القانون الثاني — قانون بير الذي ينص على ان الكثافة الضوئية تتناسب تناسباً طردياً مع تركيز المحلول الملون فكلما زاد التركيز زادت الكثافة الضوئية.

فمثلا اذا كانت كثافة الضوء الساقط على المحلول هي وحدة واحدة وان كمية الضوء الممتص (الكثافة الضوئية) من قبل وحدة السمك هي ـــ كثافة الضوء الساقط اذا تكون كمية الضوء النافذ في كل وحدة سمك من المحلول عبارة عن ١، ٠,٩، ٠,٨١، ٠,٦٧، ان قدرة المحلول على السماح للضوء بالنفاذ من خلاله تعرف بالضوء النافذ Transmittance لذلك المحلول و يرمز برمز (T)

وان (T) يعتمد على:

١ — طبيعة المادة.

٢ — طول الموجة.

٣ — كمية الضوء الممتص (الكثافة الضوئية) التي تعتمد على تركيز المادة.

وفي الكيمياء التحليلية يقاس (T) كنسبة بين $\frac{I}{Io}$ حيث ان (I) كثافة الضوء النافذ المار خلال كيوفيت يحتوي على محلول ملون وان (Io) هو كثافة الضوء النافذ المار خلال كيوفيت يحتوي على بلانك او ماء مقطر.

$$T = \frac{I}{T} \quad \text{--------------} \quad (1)$$

يأخذ لوغاريتم الطرفين $\log T = \log\frac{I}{Io}$

يضرب طرفي المعادلة في (—) $-\log T = \log\frac{I}{Io}$

$$\therefore \log T = \log Io - \log I \quad \text{--------------} \quad (2)$$

وبما ان $T = 10^{-} KCl$

حيث ان (T) الضوء النافذ و(K) ثابت (معامل الانطفاء) (Extencttion coefficent) وان (C) هو تركيز الضوء الممتص وان I هو عمق او سمك المحلول الذي يتوقف على تركيز المحلول.

$$\therefore \log T = - K.C.I$$

$$-\log T = K.C.I \quad \text{---------- (٣)}$$

وحسب قانون بير

$$O.D = K.C.I \quad \text{---------- (٤)}$$

حيث ان (O.D) هو الكثافة الضوئية Optical density

$$\therefore - \log T = O.D$$

و بالتعويض في المعادلة رقم (٢)

$$O.D = \log Io - \log I$$

وبما ان = ١٠٠

$$\therefore O.D = \log 10^2 - \log I$$

$$O.D = 2 - \log I$$

ان قانوني بير ولمبرت لا ينطبقان بصورة منتظمة على جميع المحاليل وخاصة محاليل ذات التراكيز العالية جداً او المحاليل ذات التراكيز الواطئة جداً.

وحسب قانون بيير يمكن قياس تركيز محلول مجهول بواسطة محلول ذو تركيز معلوم.

اذا رمزنا لتركيز محلول قياس بـ (Cs) وكثافته الضوئية بـ (O.Ds) ، تكون العلاقة حسب قانون بيير

$$O.Ds = KCs$$

$$\therefore K = \frac{O.Ds}{Cs}$$

واذا رمزنا لتركيز محلول مجهول بـ(Cu) وكثافته الضوئية (O.Du) وتكون العلاقة حسب قانون بيير

$$O.Du = KCu$$

$$\therefore K = \frac{O.Dn}{Cu}$$

$$\therefore \frac{O.Ds}{Cs} = \frac{O.Du}{Cu}$$

$$Cu = \frac{O.Du}{O.Ds} \times Cs \times u \times \frac{100}{V}$$

حيث V حجم النموذج و(س) حجم المحلول القياسي.

∴ تركيز المحلول المجهول = (الكثافة الضوئية للمجهول ÷ الكثافة الضوئية للقياس) × تركيز القياس × حجمه × (١٠٠ ÷ حجم النموذج)

جدول تحويل الضوء النافذ (T) الى الكثافة الضوئية (D)

T %	D	T %	D	T %	D	T %	D
٢٥	٠,٦٠٢	٥٠	٠,٣٠١	٧٥	٠,١٢٥	١٠٠	٠,٠٠٠
٢٤	٠,٦٢٠	٤٩	٠,٣١٠	٧٤	٠,١٣١	٩٩	٠,٠٠٤
٢٣	٠,٦٣٨	٤٨	٠,٣١٩	٧٣	٠,١٣٧	٩٨	٠,٠٠٩
٢٢	٠,٦٥٨	٤٧	٠,٣٢٨	٧٢	٠,١٤٣	٩٧	٠,٠١٣
٢١	٠,٦٧٨	٤٦	٠,٣٣٧	٧١	٠,١٤٩	٩٦	٠,٠١٨
٢٠	٠,٦٩٩	٤٥	٠,٣٤٧	٧٠	٠,١٥٥	٩٥	٠,٠٢٢
١٩	٠,٧٢١	٤٤	٠,٣٥٧	٦٩	٠,١٦١	٩٤	٠,٠٢٧
١٨	٠,٧٤٥	٤٣	٠,٣٦٧	٦٨	٠,١٦٨	٩٣	٠,٠٣٢
١٧	٠,٧٧٠	٤٢	٠,٣٧٧	٦٧	٠,١٧٤	٩٢	٠,٠٣٦
١٦	٠,٧٩٦	٤١	٠,٣٨٧	٦٦	٠,١٨١	٩١	٠,٠٤١
١٥	٠,٨٢٤	٤٠	٠,٣٩٨	٦٥	٠,١٨٧	٩٠	٠,٠٤٦
١٤	٠,٨٤٥	٣٩	٠,٤٠٩	٦٤	٠,١٩٤	٨٩	٠,٠٥١
١٣	٠,٨٨٦	٣٨	٠,٤٢٠	٦٣	٠,٢٠١	٨٨	٠,٠٥٦
١٢	٠,٩٢١	٣٧	٠,٤٣٢	٦٢	٠,٢٠٨	٨٧	٠,٠٦١
١١	٠,٩٥٩	٣٦	٠,٤٤٤	٦١	٠,٢١٥	٨٦	٠,٠٦٦
١٠	١,٠٠٠	٣٥	٠,٤٥٦	٦٠	٠,٢٢٢	٨٥	٠,٠٧١
٩	١,٠٤٦	٣٤	٠,٤٦٩	٥٩	٠,٢٢٨	٨٤	٠,٠٧٦
٨	١,٠٩٧	٣٣	٠,٤٨٢	٥٨	٠,٢٣٧	٨٣	٠,٠٨١
٧	١,١٥٥	٣٢	٠,٤٩٥	٥٧	٠,٢٤٤	٨٢	٠,٠٨٦
٦	١,٢٢٢	٣١	٠,٥٠٩	٥٦	٠,٢٥٢	٨١	٠,٠٩٢
٥	١,٣٠١	٣٠	٠,٥٢٣	٥٥	٠,٢٦٠	٨٠	٠,٠٩٧
٤	١,٣٩٨	٢٩	٠,٥٣٨	٥٤	٠,٢٦٨	٧٩	٠,١٠٢
٣	١,٥٢٣	٢٨	٠,٥٥٢	٥٣	٠,٢٧٦	٧٨	٠,١٠٨
٢	١,٦٩٩	٢٧	٠,٥٦٩	٥٢	٠,٢٨٤	٧٧	٠,١١٤
١	٢,٠٠٠	٢٦	٠,٥٨٥	٥١	٠,٢٩٢	٧٦	٠,١١٩

$O.D = 2 - \log T$

التحليل الوزني

Gravimettic analysis

التحليل الوزني هوعملية فصل عنصر من مركب ما بصورة نقية اوعلى هيئة مركب معين معلوم التركيب ووزنه .

ويهتم التحليل الوزني بتقدير النسبة الوزنية لجذر حامض في مركب وذلك بعد تحويل الجذر الى مركب معلوم التركيب يمكن وزنه بدقة .

وهناك طرق مختلفة للتحليل الوزني ، ولعل اكثرها استعمالاً في المختبرات هي الطرق الترسيبية .

طرق الترسيب: يرسب العنصر او الجذر المراد وزنه من المحلول على هيئة مركب قليل الذوبان جداً، ثم يفصل الراسب عن المحلول بالترشيح ثم يجفف و يوزن. فعندما يراد تقدير الفضة في مركب ما ، يعامل محلول المركب مع كمية واقية من محلول كلور يد البوتاسيوم فتنفصل ايونات الفضة من المحلول على هيئة كلور يد الفضة . و يرشح المحلول خلال بودقة مسامية موزونة، و يغسل الراسب عدة مرات لازالة الشوائب . تجفف البودقة والراسب في فرن بدرجة ١٥٠ْم . وثم تبرد البودقة في مجفف بعيداً عن رطوبة الجوومن ثم توزن بدقة . و يستحصل على وزن راسب كلور يد الفضة بطرح وزن البودقة من وزن البودقة والراسب .

هناك بعض الشروط التي يجب ان تتوفر لكي يتيح التحليل الوزني وهذه الشروط هي:

١ – يجب ان ينفصل الراسب عن المحلول بسهولة وان يكون قليل الذو بان جداً في المحلول .
٢ – يجب ان يكون الراسب سهل الغسل بحيث لا ينفقد من اي مقدار محسوس ، كما يجب ان تكون السوائل المستعملة لغسل الراسب بسيطة ويمكن الحصول عليها بسهولة .
٣ – يجب ان يكون الراسب قابلا للتحو يل الى مركب ذي تركيب كيميائي معلوم .

مصادر القسم النظري

1. SISLER Vanderwerf and Davidson "General Chemistry" Macmillan New York 1963
2. Introduction to Physical Chemistry
   Mohammad El-Halbawy.
   Al Maaref Printing 1953
3. Semi-Micro Qualitative analysis
   James -T- Dobbins
   New York - John Willy 1951
4. Al-Rabii, H. Treatise on Experimental Biochemistry. 1974
5. Biochemistry, Nawal Medical school
   National Medical Center Bethesda,
   Maryland.
6. Pauling, L. General Chemistry. W. A.
   Freemau and Company, 1953
7. Mac Dougall, F.H. Physical Chemistry
   Macmillan Company 1948
8. Principles of physical chemistry
   Sammel H. Maron Carl F. Prutton
   Macmillan Company 1969
9. Bell and Lott "Modern Approach to Inorganic Chemistry Buttrwarths, 1967

الكيمياء التحليلية الوصفية - تحسين ابراهيم
شركة النشر والطباعة العراقية - بغداد - ١٩٥٤

القســـم العمـــلي

ارشادات هامـــة

ان مـن اهـم اهـداف الـدراسـة الـعـمـلـيـة انماء عادات طيبة للعمل وذلك بتكوينها اولاً ثم التدرب المستمر عليها بكل دقة وعناية. ولبلوغ هذه الغاية على الطالب مراعاة ما يلي:

١ ــ ان العـنـايـة التامة بالنظافة من الصفات التي يجب ان يتحلى بها كل محلل كيمياوي. حافظ على نظافة يديك وملبسك والادوات التي تشتغل بها والمنضدة التي تعمل عليها. يجب ان تكون جميع دوات الزجاجية والخزفية نظيفة ومغسولة جيداً عدة مرات بماء الحنفية ثم بالماء المقطر.

٢ ــ لا تبعثر ادواتك على منضدة العمل بل ضعها بشكل مرتب ومنظم. كذلك اعد كل قنينة الى موضعها.

٣ ــ تأكد من صفاء كل من المحلول والكاشف وخلوّهما من اي اثر للشوائب.

٤ ــ لا تـسـرف في اسـتـعـمـال المـواد الـكـيـمياو ية. ان استعمالك وفرا من المواد اكثر مما هو مطلوب منك يعرقل العمل و يؤدي بك الى نتائج مغلوطة.

٥ ــ لا تـسـرف في اسـتـعـمـال الغاز ولا تترك المصباح مشتعلاً عندما لا تكون لك حاجة الى النار.

٦ ــ لا تلق بقصاصات الورق في احواض الغسيل بل القها في سلة المهملات.

٧ ــ لا تـسـكـب احماضاً او قواعد مركزة في احواض الغسيل، لأنها تؤثر على المجاري وتتلفها، خفف هذه المواد بالماء قبل التخلص منها.

٨ ــ عوّد نـفـسـك على تسجيل النتائج في حينها تماماً إذ قد تنس بعض النتائج فيما اذا اخرت التدو ين الى وقت انتهاء العمل.

٩ ــ ان الـكـثـير مـن المـواد الـكـيمياو ية التي تشتغل بها سامة ومنها ما هي محرقة ومتلفة للجلد والملابس. كن حذراً في استعمالها، وتأكد من غسل يديك قبل ترك المختبر.

١٠ ــ تأكد من غسل وتنظيف جميع ادواتك بعد الانتهاء من العمل بها.

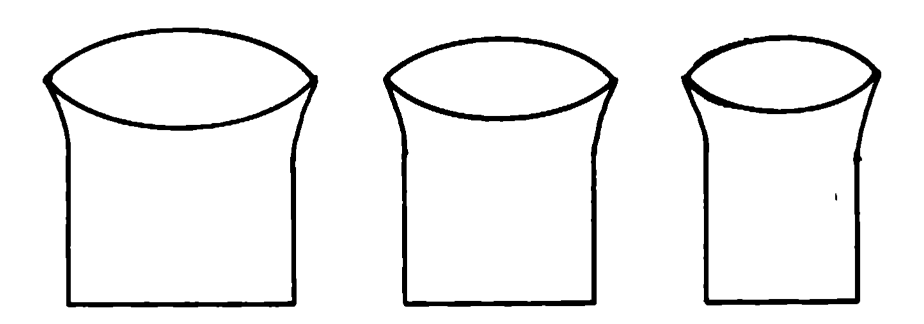
١١ ــ كـن حذراً عند اخذ المواد السامة والمحرقة بالماصة. انك باتباعك هذه التعليمات توفر على نـفـسـك كـثيراً من المتاعب التي قد تؤدي بك الى نتائج غير صحيحة وتضطرك الى اعادة العمل عدة مرات بدون سبب مبرر.

التجربة الاولى
الادوات المستخدمة في التحليل الحجمي واستعمالاتها

البيكرات (الكأس) والقناني الحجمية، والسحاحات واسطوانات زجاجية مدرجة وماصات زجاجية ودوارق ايرلنماير هي الادوات الشائعة التي تستعمل في عمليات التحليل الحجمي.

١ ــ الكأس او البيكر:

هو اناء زجاجي باحجام مختلفة ويقاوم الحرارة اي لا ينكسر بالتسخين. يستعمل في عمليات اذابة المواد الموزونة في الماء المقطر، كذلك يستعمل لوضع السوائل او المحاليل فيه.



الشكل ١: بيكرات مختلفة الاحجام

٢ ــ القنينة الحجمية:

هي اناء زجاجي مسطح القعر رقيق الجدران على هيئة منتفخ ينتهي برقبة طويلة تحتوي على حز كعلامة لحجم القنينة الحجمية. وهناك احجام مختلفة من القناني الحجمية، فقد يكون حجمها (٢) لتراً أو (١) لترا او (١/٢) لتراً او ١٥٠ سم^{٣} او ١٠٠ سم^{٣} او ٥٠ سم^{٣} وان هذه الارقام تكون مكتوبة على القنينة الحجمية مع درجة الحرارة. تستعمل القناني الحجمية في تحضير محاليل معلومة التراكيز. تغسل القنينة الحجمية جداً بالماء العادي ثم بالماء المقطر قبل الاستعمال. ثم ينقل المحلول المحضر من البيكر الى القنينة الحجمية و يغسل البيكر عدة مرات بالماء المقطر وفي كل مرة ينقل ماء الغسل الى القنينة الحجمية ثم يكمل الحجم باضافة ماء مقطر الى القنينة الحجمية لحد العلاقة، ثم تسد بسداد زجاجي وترج حتى يتم تجانس المحلول. لا

تستعمل القناني الحجمية في حفظ المحاليل وخاصة المحاليل القاعدية، ولا يسخن على النار لأنها لا تقاوم التسخين.



الشكل ٢: قنينة حجمية

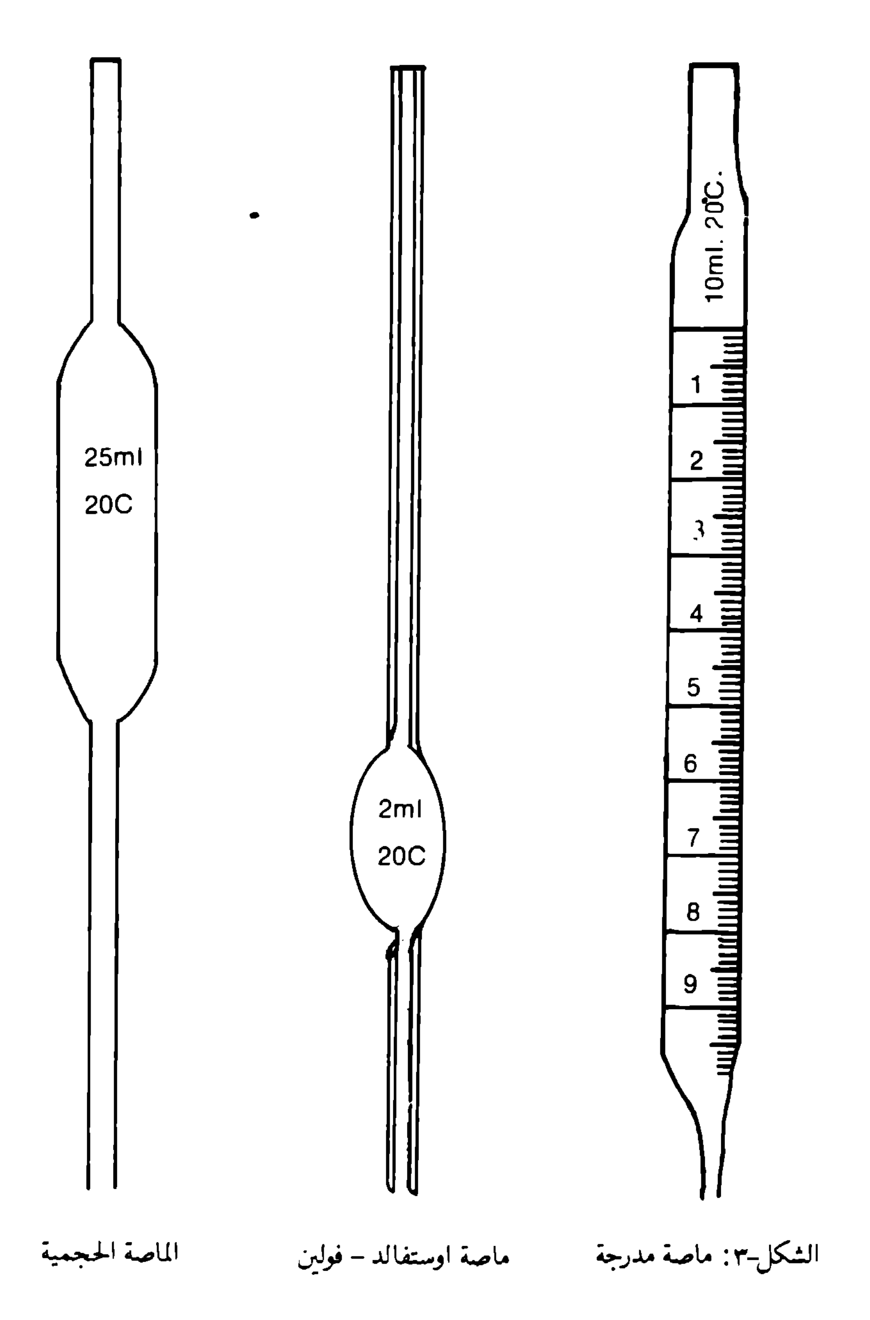
٣ ــ الماصة:

تستعمل لقياس حجوم مختلف السوائل وهي على انواع:

١ ــ النوع الاول يسمى (اوستفالد - فولين Ostwald-Folin)
على هيئة انبوبة تحتوي على منتفخ بيضوي قرب نهايتها. وهي من ادق الانواع وتقيس حجم معين مكتوب عليها بدرجة حرارة معينة.

٢ ــ النوع الثاني يسمى (الماصة الحجمية Volumetric pipette)
على هيئة انبوبة تحتوي على منتفخ اسطواني في وسطها وهي تستعمل لأخذ حجم معين من المحلول. و يكتب على هذه الماصات الحجم الذي يقيسها في درجة حرارة معينة.

٣ ــ النوع الثالث (الماصات المدرجة Graduated pipetts)
على هيئة انبوبة زجاجية رفيعة مدرجة، وهي على نوعين، نوع مدرجة حتى نهاية الانبوبة لذا يجب دفع جميع السائل منها، ونوع غير مدرجة الى نهايتها ولذا يجب ابقاء السائل المتبقي في نهاية الانبوبة.



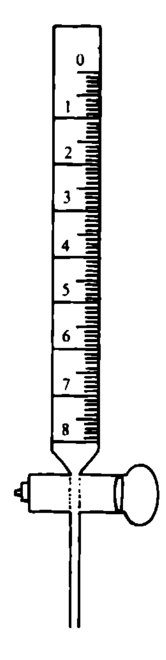
الماصة الحجمية　　ماصة اوستفالد - فولين　　الشكل-٣: ماصة مدرجة

كيفية استعمال الماصة: يجب غسل وتنظيف الماصة وتجفيفها وان لا تبقى اي قطرة ماء على الجدران الداخلية والخارجية للماصة. ثم غسل الماصة بكمية من السائل المراد اخذه. تغمر النهاية المدببة للماصة في السائل بينما يجري مص السائل من النهاية الاخرى للماصة بواسطة الفم حتى يرتفع السائل فيها و يصل مستواه الى حد العلامة. وعند ذلك تسد الماصة بالابهام سداً محكماً لمنع نزول مستوى السائل، ثم تنقل محتويات الماصة الى اناء آخر وذلك برفع الابهام عن فوهة الماصة فينزل السائل.

٤ ــ السحاحة:

انبوبة طويلة مدرجة ذو قطر متساوي ثابت وهي ذات سعة من ١ سم^{3} الى ١٠٠٠ سم^{3} وتنتهي في اسفلها بصنبور زجاجي.

عند الاستعمال تغسل السحاحة بماء الاعتيادي ثم بماء مقطر ثم بكميات قليلة من السائل المراد قياسه. تملأ السحاحة بالسائل المطلوب باستعمال قمع صغير الى فوق علامة الصفر. تفتح صنبور السحاحة حتى تمتلىء الصنبور والنهاية المدببة بالسائل وحتى يصبح مستوى السائل على علامة الصفر ثم تغلق الصنبور. تثبت السحاحة عند الاستعمال في وضع عمودي بواسطة ماسك على الحامل حديدي. عند الانتهاء من استعمال السحاحة تفرغ من السائل ثم تغسل عدة مرات بماء الحنفية و بعدها بالماء المقطر.



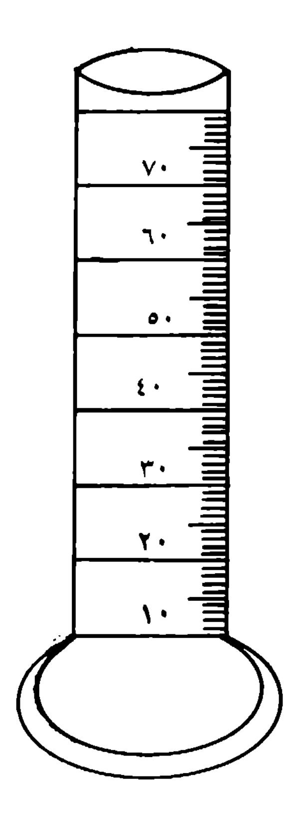
الشكل-٤ : سحاحة

٥ ــ الاسطوانة المدرجة Measuring cylender

اسطوانة زجاجية مدرجة ذو قطر عريض نسبياً و باحجام مختلفة من ٢٥سم^{٣} الى ٢٠٠٠سم^{٣} تستعمل لقياس بعض المحاليل ومقدار الضبط في هذه المقاييس ليس مضبوط ودقيق.

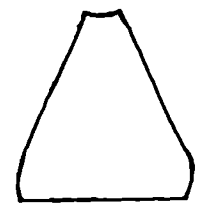
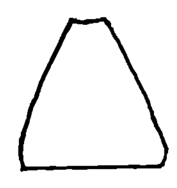
٦ ــ القناني Bottles

هذه القناني اما تكون زجاجية او نايلون وتكون باحجام مختلفة قسّم منها بيضاء وقسم آخر سمراء غامقة او قهوائي اللون تستعمل لحفظ المحاليل.



الشكل-٥: اسطوانة مدرجة

٧ – دورق مخروطي (دورق ايرلنماير) دورق زجاجي مخروطي الشكل ذو حافة عريضة وهو بأحجام مختلفة تستعمل في عملية التسحيح، وكذلك في غليان السوائل.


الشكل-٦: دوارق مخروطية مختلفة الاحجام

[التجربة الثانية]

الميزان Balances

يتألف الميزان الشائع من عمود وسطي يتقاطع مع ذراع نحاسي يحتوي على ثلاث حافات حادة مصنوعة من العقيق او الفولاذ الصلب. احداها في الوسط يرتكز عليها ثقل الميزان، اما الحافتان الاخريان واقعتان على طرفي الذراع بمسافتين متساو يتين من الوسط (مركز الثقل) يتدلى منها كفتي الميزان. تستعمل احدى الكفتين لوضع العيارات والاخرى لوضع المادة. اذا كانت كفة الوزن معدنية فلا توضع المادة مباشرة عليها بل توضع ورقة رقيقة موزونة عليها ثم المادة تجنباً من تفاعل بعض المواد مع معدن الكفة، اما اذا كانت كفة الوزن زجاجية فيوضع المادة مباشرة عليها.

و يوجد مؤشر طويل في وسط الذراع يؤشر على حالة التعادل. ان اكثر هذه الموازين الشائعة لا تعطي الحساسية المطلوبة وهي تستعمل لعمل الكواشف reagent التي لا تحتاج الدقة في الوزن.

وهناك موازين اخرى مجهزة بكفة من جهة، والجهة الاخرى عبارة عن ذراع مدرج عليها راكب وكلما ابتعد الراكب عن الكفة زاد الوزن. وفي نقطة الصفر يكون وزن الكفة الخالية مساوياً لوزن الراكب. ووزن المادة الموزونة بهذا الميزان يساوي المسافة التي يصلها الراكب عن نقطة التعادل.

والنوع الثالث من الموازين يسمى بـ(**الميزان الحساس** Analytical-sensitise Balanc
ان هذه الانواع من الموازين معقدة التركيب وتشتغل بالكهرباء وحساسة جداً الى درجة اعشار الملي غرام. و يتم تشغيلها بواسطة ازرار خاصة. وتقرأ الأوزان بواسطة الضوء الكهربائي واوزانها داخل الصندوق المغلق وهذه الموازين لها كفة واحدة فقط.

كيفية وزن كمية معينة من المادة:

١ — يجب ان يكون الميزان في حالة الاستقرار.
٢ — ضع ورقتين مناسبتين في كل كفة اذا كانت الكفة معدنية. وارفع الذراع لجعل المؤشر يتأرجح وذلك لغرض تصفير الميزان. اي اما ان يكون المؤشر على الصفر او تكون المسافة التي يقطعها المؤشر في الجهة اليمنى تساوي المسافة التي يقطعها في الجهة اليسرى.
٣ — انزل الذراع وضع الوزن المطلوب على كفة العيارات ثم ضع كمية من المادة على الورقة في الكفة الثانية و باستعمال (.الملعقة Spatula)
٤ — ارفع الذراع ولاحظ اذا كانت المادة اثقل او اخف من الوزن وكرر العملية باضافة او رفع كميات من المادة الا ان تتساوى الكفتان.

العناية بالميزان:

ان الموازين على اختلاف انواعها تحتاج الى عناية فائقة للمحافظة عليها من التلف ولهذا يجب مراعاة ما يلي:
١ — يجب وضع الميزان على قاعدة صلبة بعيدة عن الاهتزاز.
٢ — يجب حفظ الميزان في صندوق زجاجي.
٣ — في حالة وقوع شيء من المادة الكيمياوية داخل الميزان يجب ازالتها بواسطة فرشاة ناعمة.
٤ — يجب استعمال الملقط في وضع الاوزان على الكفة ورفعها عنها.
٥ — يجب رفع واضافة المادة بدقة والميزان في حالة الاستقرار.
٦ — عدم وزن المادة مباشرة على الكفة المعدنية خوفاً من تفاعل بعض المواد الكيمياوية مع الكفة المعدنية.

التجربة الثالثة

الكشف عن بعض الجذور اللافلزية وهي

$CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, $S^{=}$, NO_2^{-}

الادوات المستعملة:

١ — انابيب اختبار
٢ — فرشاة لتنظيف انبوبة الاختبار
٣ — الحامل الخشبي لانابيب الاختبار
٤ — ماصة سعة ٥سم^3

المواد المستعملة:

١ — محلول نترات الفضة (كاشف)
٢ — محلول برمنكنات البوتاسيوم (كاشف)
٣ — محلول كبريتات الحديدوز (كاشف)
٤ — حامض الخليك المخفف (كاشف)
٥ — محاليل ملحية للجذور اللافلزية المراد كشفها وهي:

$CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, $S^{=}$, NO_2^{-}

العمـــل:

١ — الكشف عن الكربونات:

تكون الكاربونات الذاتية مع محلول نترات الفضة راسباً ابيض من كاربونات الفضة يذوب في هيدروكسيد الامونيوم.

ضع ٢سم^3 من محلول ملح الكاربونات في انبوبة الاختبار ثم اضف اليه ٢سم^3 من محلول نترات الفضة نلاحظ تكون راسبا ابيض عند اضافة هيدروكسيد الامونيوم الى الراسب يذوب فيه كما في المعادلة الآتية:

$$Na_2CO_3 + 2AgNO_3 \longrightarrow 2NaNO_3 + Ag_2CO_3$$

راسب ابيض

٢ ــ الكشف عن ايون الكبريتيت $SO_3^{=}$

أ ــ اضف الى ٢سم٣ من محلول ملح الكبريتيت ٢سم٣ من محلول نترات الفضة ، يتكون راسب ابيض متبلور من كبريتيت الفضة حيث يذوب في وفر من الكبريتيت مكوناً ملحاً معقداً من كبريتيت الصوديوم الفضي ، و بالتسخين يتحول الى راسب اشهب من الفضة كما في المعادلات الآتية:

$$2AgNO_3 + Na_2SO_3 \longrightarrow Ag_2SO_3 + 2NaNO_3$$

راسب ابيض متبلور

$$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 \longrightarrow 2Na[AgSO_3]$$

$$2Na[AgSO_3] \xrightarrow{\text{بالتسخين}} Na_2SO_4 + SO_2 + 2Ag$$

ب ــ اضف الى ٢سم٣ من محلول برمنكنات البوتاسيوم الوردي اللون ٢سم٣ من محلول ملح الكبريت. يزيل اللون الوردي للبرمنكنات الى عديم اللون كما في المعادلة الآتية:

$$2KMnO_4 + 5H_2SO_3 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + 3H_2O$$

٣ ــ أيون الثايوكبريتات $S_2O_3^{=}$:

ضع ٢سم٣ من محلول ملح الثايوكبريتات في انبوبة اختبار نظيفة ثم اضف اليه ٢سم٣ من محلول نترات الفضة تلاحظ تكون راسب ابيض من ثايوكبريتات الفضة القلق حيث يتجزأ تدريجياً الى اللون الاصفر فالبني فالاسود من كبريتيد الفضة

$$Na_2S_2O_3 + 3AgNO_3 \longrightarrow Ag_2S_2O_3 + 2NaNO_3$$

راسب ابيض قلق

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2S + H_2SO_4$$

راسب اسود

و يذوب الراسب الابيض في وفر من الثايوكبر يتات مكوناً ملحاً معقدا كما في المعادلة الآتية:

$$Ag_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$$

٤ — ايون الكبر يتيد $S^{=}$:—

اضف الى ٢ سم³ من محلول ملح الكبر يتيد ٢ سم³ من محلول نترات الفضة يتكون راسب اسود من كبر يتيد الفضة يذوب في حامض النتر يك المخفف الساخن ولا يذوب في الحامض البارد.

٥ — ايون النتر يت NO_2^-

ضع ٢ سم³ من محلول ملح النتر يت في انبوبة الاختبار ثم اضف ٢ سم³ من محلول مركز من كبر يتات الحديدوز محمض بحامض الخليك تدريجيا و ببطيء بحيث ينساب على الجدار الداخلي لانبوبة الاختبار، تتكون حلقة بنية عند ملتقى السائلين.

التجربة الرابعة

الكشف عن الجذور اللافلزية الآتية

$SO_4^{=}$, NO_3^- , Cl^- , I^-

الادوات المستعملة: نفس ادوات التجربة الثالثة.

المواد المستعملة:

١ — محلول نترات الفضة (كاشف)

٢ — محلول كلور يد البار يوم (كاشف)

٣ — كبر يتات الحديدوز (كاشف)

٤ — حامض الكبر يتيك المركز.

٥ — خلات الرصاص.

٦ — محاليل ملحية للايونات الآتية:

$SO_4^{=}$, NO_3^- , Cl^- , I^-

العمــل :

١ ـ الكشف عن ايون الكبريتات $SO_4^{=}$:

ضع في انبوبة الاختبار ٢سم٣ من محلول ملح الكبريتات ثم اضف اليه ٢سم٣ من محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب ابيض من كبريتات الباريوم كما في المعادلة الآتية:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

راسب ابيض

٢ ـ الكشف عن ايون NO_3^-:

خذ نحو ٣سم٣ من محلول النترات بانبوبة اختبار واضف اليه ٣سم٣ من محلول كبريتات الحديدوز (مستحضر حديثا) رج الخليط جيداً، ثم اضف ٣سم٣ من حامض الكبريتيك المركز بهدوء وتدريجياً بحيث ينساب على الجدار الداخلي للانبوبة فتشاهد تكون حلقة بنية عند ملتقى السائلين. ومنشأ الحلقة يعود الى تكوين مركب معقد قانونه الكيمياوي $[Fe(NO)]SO_4$ يتفكك عند الرج والتسخين فيتحرر غاز اوكسيد النتريك تاركاً محلولا اصفر من كبريتات الحديديك (يشابه هذا الكشف كشف النتريت سوى انه يجب استعمال حامض الكبريتيك المركز بدلاً من حامض الخليك المخفف).

٣ ـ الكشف عن ايون الكلور:

ضع ٢سم٣ من محلول ملح الكلور في انبوبة الاختبار ثم اضف اليه ١سم٣ من محلول نترات الفضة يتكون راسب ابيض من كلوريد الفضة الذي لا يذوب في حامض النتريك المخفف الا انه يذوب في هيدروكسيد الامونيوم وفي ثايوكبريتات الصوديوم

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

راسب ابيض

٤ ـ الكشف عن ايون اليود :

ضع في انبوبة الاختبار ٢سم٣ من محلول ملح اليود ثم اضف اليه ١سم٣ من محلول خلات الرصاص يتكون راسب راسب اصفر من ايوديد الرصاص يذوب في الماء الساخن و يكوّن طبقات ذهبية بعد التبريد.

$$KI + (CH_3COO)_2Pb \longrightarrow PbI_2 + 2CH_3COOK$$

راسب اصفر

التجربة الخامسة

معايرة هيدروكسيد الصوديوم

بما ان هيدروكسيد الصوديوم مادة متميعة، وكذلك له الميل لامتصاص ثاني اوكسيد الكاربون الموجود في الجو لذا لا يمكن تحضير محلول قياس منه بوزن كمية معينة واذابتها في الماء للحصول على محلول قياس مضبوط. فيجب والحالة هذه تحضير محلول تقريبي منه، ثم معايرته بواسطة حامض معلوم العيارية.

الادوات المستعملة:

١ — حامل حديدي مع ماسك.
٢ — سحاحة سعة ٢٥ سم^3
٣ — اسطوانة مدرجة
٤ — بيكر سعة ٢٥٠ سم٣ عدد (٢)
٥ — دورق مخروط (ايرلنماير)
٦ — قمع زجاجي
٧ — قنينة حجمية سعة ٥٠ سم^3
٨ — ميزان مع علبة الاثقال.
٩ — ماصة ٥ سم^3

المواد المستعملة:

١ — حامض الهيدروكلوريك
٢ — هيدروكسيد الصوديوم
٣ — الكاشف فينولفثالين

العمل:

اغسل جميع الادوات بماء الحنفية والفرشاة اولا ثم بماء مقطر.

أ — تهيئة ٥٠ سم^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ عياري. استخرج الوزن اللازم لتحضير المحلول المذكور حسب القانون الآتي

$$\text{وزن } NaOH \text{ اللازم} = \frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$$

$$\text{الوزن المكافيء لـ } NaOH = \frac{٢٣ + ١٦ + ١}{١} = ٤٠ \text{غم}$$

$$\therefore \text{ وزن } NaOH \text{ اللازم} = \frac{٥٠ \times ٠,١ \times ٤٠}{١٠٠٠} = \frac{٢٠٠}{١٠٠٠} = ٠,٢ \text{غم}$$

من NaOH يذاب في ٥٠سم³ من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة ٥٠سم³.

ب — تهيئة ٥٠سم³ من محلول حامض الهيدروكلوريك ٠,١ عياري استخرج حجم حامض الهيدروكلوريك المركز اللازم تخفيفه الى ٥٠سم³ من القانون الآتي:

$$\text{حجم الحامض اللازم} = \frac{\text{الوزن المكافيء للحامض} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{\text{الوزن النوعي للحامض} \times \text{النسبة المئوية} \times ١٠٠٠}$$

$$\text{الوزن المكافيء لـ } HCl = \frac{٣٥,٤٦ + ١}{١} = ٣٦,٤٦ \text{غم}$$

$$\therefore \text{ حجم الحامض} = \frac{٥٠ \times ٠,١ \times ٣٦,٤٦}{١٠٠٠ \times ٠,٣٥٤ \times ١,١٨} = ٠,٤٣٥ \text{سم}^٣ \text{ من } HCl \text{ المركز}$$

يخفف الى ٥٠سم³ باضافة ماء مقطر في قنينة حجمية سعة ٥٠سم³

جـ — التسميح:

١ — املأ السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ عياري بواسطة قمع زجاجي، ثم افتح صنبور السحاحة حتى تمتلأ النهاية المدببة للساحة بالمحلول ثم سد الصنبور وسجل حجم المحلول في السحاحة.

٢ — ثبت السحاحة على حامل حديدي بصورة عمودية وضع ورقة بيضاء على قاعدة الحامل الحديدي.

٣ — ضع ٥ سم^3 من محلول حامض الهيدروكلوريك القياس ٠,١ عياري في دورق ايرلنماير نظيف وجاف، ثم اضف قطرة من الكاشف فينولفثالين.

٤ — ضع الدورق على قاعدة الحامل الحديدي الذي يحمل السحاحة بحيث تكون النهاية المدببة للسحاحة قريبة من فوهة الدورق المخروطي.

٥ — افتح صنبور السحاحة بحيث تصب محتوياتها تدريجياً في دورق الايرلنماير. رج الدورق بصورة مستمرة وبهدوء حتى تسبب القطرة الاخيرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم تغير اللون في الدورق من عديم اللون الى لون وردي فاتح. وهذا يشير الى نقطة التعادل (انتهاء التفاعل).

٦ — سجل حجم NaOH اللازم لمعايرة الحامض وكرر العملية ثلاث مرات ثم احسب معدل حجم NaOH

٧ — بعد ايجاد حجم NaOH اللازم لمعايرة ٥ سم^3 من HCl ٠,١ عياري طبق القانون الآتي لايجاد عيارية NaOH

$$\text{ح}_{NaOH} \times \text{ع}_{NaOH} = \text{ح}_{HCl} \times \text{ع}_{HCl}$$

$$Na^{+} + OH^{-} + H^{+} + Cl^{-} \longrightarrow Na^{+} + Cl^{-} + H_2O$$

او

$$OH^{-} + H^{+} \longrightarrow H_2O$$

التجربة السادسة

معايرة حامض الاوكزاليك

$(COOH)_2 . 2H_2O$

الادوات المستعملة:-

١ — حامل حديدي مع ماسك
٢ — سحاحة
٣ — بيكر
٤ — ماصة ٥سم^3
٥ — قنينة حجمية سعة ٥٠سم^3
٦ — ميزان مع علبة اثقال
٧ — دورق ايرلنماير
٨ — قمع زجاجي

المواد المستعملة:-

١ — حامض الاوكزاليك $(COOH)_2.2H_2O$
٢ — كاربونات الصوديوم اللامائي Na_2CO_3
٣ — الكاشف مثيل البرتقال

العمـــل:-

أ — تحضير محلول قياس من كاربونات الصوديوم:-

حضر ٥٠سم^3 من محلول كاربونات الصوديوم اللامائي ٠,١ عياري وذلك باستخراج الوزن اللازم حسب القانون الآتي:

وزن Na_2CO_3 اللازم : = $\frac{\text{الوزن المكافيء × العيارية × الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$

$$= \frac{\frac{٣×١٦+٢+٢×٢٣}{٢} \times ٠,١ \times ٥٠}{١٠٠٠}$$

وزن Na_2CO_3 اللازم = $\frac{٥٠×٠,١×٥٣}{١٠٠٠}$ = ٠,٢٦٥ غرام

يوزن ٠,٢٦٥ غم من حامض الاوكزاليك النقي الجاف بدقة ثم يذاب بقليل من الماء المقطر في بيكر و بعد اذابته ينقل المحلول الى قنينة حجمية سعتها ٥٠ سم[٣]. تغسل البيكر عدة مرات بالماء المقطر و يضاف ماء الغسل في كل مرة الى القنينة الحجمية واخيراً يضاف ماء مقطر الى القنينة الحجمية حتى يصل مستوى المحلول الى العلاقة. يرج المحلول الناتج بعد سد فوهة القنينة بسدادها الخاص فينتج لدينا محلول متجانس ٠,١ عياري من كاربونات الصوديوم.

ب – تهيئة ٥٠ سم[٣] من محلول حامض الاوكزاليك ٠,١ ع:

احسب الوزن اللازم لتحضير المحلول المذكور اعلاه حسب القانون الآتي:

الوزن اللازم لـ $(COOH)_2.2H_2O$ = $\frac{\text{الوزن المكافيء × العيارية × الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$

الوزن المكافيء لـ $(COOH)_2.2H_2O$ = $\frac{٢×١٨+٢×١+٤×١٦+٢×١٢}{٢}$ = ٦٣ غم

∴ الوزن اللازم = $\frac{٥٠×٠,١×٦٣}{١٠٠٠}$ = ٠,٣١٥ غم

زن ٠,٣١٥ غم من حامض الاوكزاليك بدقة، ثم ذوبه في داخل بيكر بقليل من ماء مقطر، انقل المحلول الى قنينة حجمية سعة . ٥٠ سم٣ واغسل البيكر عدة مرات بماء مقطر، واضف ماء الغسل الى القنينة الحجمية ثم اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر. رج المحلول بعد سد فوهة القنينة الحجمية بسدادها الخاص حتى يتكون محلول متجانس.

جـ — التسحيح : —

١ — املأ السحاحة بمحلول حامض الاوكزاليك بواسطة قمع زجاجي .

٢ — افتح صنبور السحاحة حتى تمتلىء النهاية المدببة للسحاحة بمحلول حامض الاوكزاليك، ثم سد الصنبور وسجل حجم المحلول في السحاحة .

٣ — ثبت السحاحة على حامل حديدي بصورة عمودية وضع ورقة بيضاء على قاعدة الحامل الحديدي .

٤ — ضع ٥ سم٣ من كاربونات الصوديوم القياس في دورق ايرلنماير نظيف وجاف، ثم اضف اليه قطرة من الكاشف مثيل البرتقال .

٥ — ضع دورق الايرلنماير على قاعدة الحامل الحديدي تحت نهاية السحاحة . افتح صنبور السحاحة بحيث تصب محتو ياتها في الايرلنماير، رج المحلول بصورة مستمرة وبهدوء لغاية ان تسبب القطرة الاخيرة من حامض الاوكزاليك تغير اللون في الايرلنماير من عديم اللون الى لون وردي فاتح . وهذا يشير الى نقطة التعادل .

٦ — سجل حجم حامض الاوكزاليك اللازم في المعايرة. كرر العملية ثلاث مرات ثم استخرج معدل حجم حامض الاوكزاليك .

٧ — احسب عيار ية حامض الاوكزاليك حسب المعادلة العامة الآتية :

$$\underset{Na_2CO_3}{\text{ح}} \times \underset{Na_2CO_3}{\text{ع}} = \underset{(COOH)_2.2H_2O}{\text{ح}} \times \underset{(COOH)_2.2H_2O}{\text{ع}}$$

التجربة السابعة

تعين مقدار قاعدية المحلول [ماء الشرب كمثال]

الادوات المستعملة: نفس ادوات التجربة السابقة.

المواد المستعملة:ـ

١ ــ حامض الهيدروكلوريك

٢ ــ ماء الشرب

٣ ــ الكاشف مثيل البرتقال

العمــل:ـ

اغسل جميع الادوات الزجاجية بماء الحنفية والفرشاة عدة مرات ثم بماء مقطر.

أ ــ تهيئة ١٠٠سم^{3} من محلول HCl ٠,٠٢ عياري:ـ
استخرج الحجم اللازم اخذه من الحامض المركز وتخفيفه الى ١٠٠سم^{3} من القانون الآتي:

$$\text{حجم HCl اللازم} = \frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{\text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية} \times ١٠٠٠}$$

$$\text{الوزن المكافيء لـ HCl} = \frac{٣٥,٥ + ١}{١} = ٣٦,٥ \text{غم}$$

$$\therefore \text{حجم HCl اللازم} = \frac{١٠٠ \times ٠,٠٢ \times ٣٦,٥}{١٠٠٠ \times ٠,٣٥٤ \times ١,١٨} = ٠,١٧ \text{سم}^{3} \text{ HCl المركز}$$

خذ بواسطة ماصة ٠,١٧سم^{3} من حامض HCl المركز ضع الحامض في قنينة حجمية سعتها ١٠٠سم^{3}، ثم اضف اليه ماء مقطر الى حد العلامة الموجودة على عنق القنينة الحجمية. سد فوهة القنينة بسدادها الخاص ورج المحلول جيداً الى ان يتجانس.

ب — التصحيح :

١ — املأ السحاحة بمحلول حامض الهيدروكلوريك القياس (٠,٠٢) عياري . افتح صنبور السحاحة حتى تمتلىء النهاية المدببة للسحاحة بمحلول الحامض ولا تبقى اية فقاعة هوائية في داخلها . سد الصنبور وسجل مستوى الحامض في السحاحة .

٢ — ثبت السحاحة بصورة عمودية على حامل حديدي وضع ورقة بيضاء على قاعدة الحامل الحديدي .

٣ — ضع ٥٠سم[٣] من ماء الحنفية (ماء الشرب) في دورق ايرلنماير نظيف ثم اضف قطرة واحدة من الكاشف مثيل البرتقال .

٤ — ضع الدورق على قاعدة الحامل الحديدي تحت السحاحة مباشرة . ثم افتح صنبور السحاحة مع رج المحلول في الدورق الا ان تغير القطرة الاخيرة من الحامض لون المحلول في الدورق من عديم اللون الى لون وردي .

٦ — سجل حجم الحامض اللازم للتفاعل . كرر العملية ثلاث مرات ثم استخرج معدل حجم الحامض اللازم للتفاعل .

٧ — احسب مقدار قاعدية الماء حسب المعادلة الآتية :

$$ح_{H_2O} \times ع_{H_2O} = ح_{HCl} \times ع_{HCl}$$

وبما ان قاعدية الماء او المحاليل تقاس بكمية كاربونات الكالسيوم محسوبا بالملغرات في كل لتر

$$\therefore ح_{H_2O} \times \frac{و}{م} = ح_{HCl} \times ع_{HCl} \quad [لأن\ ع = \frac{و}{م}]$$

حيث ان (و) وزن المادة و(م) مكافيء المادة .

$$\text{مكافيء كاربونات الكالسيوم } CaCO_3 = \frac{٤٠+١٢+١٦\times٣}{٢} = ٥٠\text{غم}$$

$$\text{مكافيء } CaCO_3 \text{ بالملغم} = ٥٠\times١٠٠٠ = ٥٠٠٠٠\text{ ملغم}$$

$$\therefore \text{ح}_{H_2O} \times \frac{\text{و}}{٥٠٠٠٠} = \text{ح}_{HCl} \times ٠,٠٢$$

$$٥٠ \times \frac{\text{و}}{٥٠٠٠٠} = \text{ح}_{HCl} \times ٠,٠٢$$

$$\text{و} = \frac{\text{حجم } HCl \times ٠,٠٢ \times ٥٠٠٠٠}{٥٠} = \text{ملغم/لتر } CaCO_3$$

التجربـــة الثامنـــة

تعين كمية كل من NaOH ، Na_2CO_3, في المزيج

الادوات المستعملة: نفس ادوات التجربة السابقة.

المواد المستعملة:

١ — هيدروكسيد الصوديوم
٢ — كاربونات الصوديوم اللامائي
٣ — حامض الهيدروكلوريك
٤ — الكاشف فينولفثالين
٥ — الكاشف مثيل البرتقال.

العمـــل:

أ — تهيئة ٥٠سم^٣ من محلول قياس لحامض الهيدروكلوريك ٠,١ عياري استخرج الحجم اللازم تخفيفه الى ٥٠سم^٣ حسب القانون الآتي:

الحجم اللازم من HCl = $\frac{\text{مكافيء الحامض} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{\text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية} \times ١٠٠٠}$

الوزن المكافيء لـ HCl = $\frac{١ + ٣٥,٥}{١}$ = ٣٦,٥غم

∴ الحجم اللازم من HCl = $\frac{٥٠ \times ٠,١ \times ٣٦,٥}{١٠٠٠ \times ٠,٣٥٤ \times ١,١٨}$ = ٠,٤٥سم^٣

ضع ٠,٤٥سم^٣ من حامض الهيدروكلوريك المركز في قنينة حجمية سعتها ٥٠سم^٣ واكمل الحجم الى ٥٠سم^٣ باضافة ماء مقطر.

سد فوهة القنينة بسدادها الخاص ورج المحلول حتى يصبح متجانساً.

ب — تهيئة ١٠٠٠ سم٣ من مزيج يحتوي على ٠,٠١ عياري من هيدروكسيد الصوديوم و(٠,١) عياري من كاربونات الصوديوم اللامائي.

استخرج الوزن اللازم من NaOH من القانون الآتي:

$$\text{الوزن اللازم لـ } NaOH = \frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{1000}$$

$$\text{مكافيء } NaOH = \frac{23+16+1}{1} = 40 \text{ غم}$$

$$\text{الوزن اللازم} = \frac{40 \times 0.01 \times 1000}{1000} = 0.4 \text{ غم}$$

$$\text{مكافيء } Na_2CO_3 = \frac{23 \times 2 + 12 + 16 \times 3}{2} = 53 \text{ غم}$$

$$\text{الوزن اللازم لـ } Na_2CO_3 = \frac{53 \times 1 \times 1000}{1000} = 53 \text{ غم}$$

ضع ٠,٤ غم NaOH و٥٣ غم من Na_2CO_3 في بيكر سعة ٥٠٠ سم٣ واضف اليه ٢٥٠ سم٣ من ماء مقطر وابدأ برج الخليط الى ان يذوب المركبين. ثم انقل المزيج الى قنينة حجمية سعتها ١٠٠٠ سم٣ واغسل البيكر عدة مرات بماء مقطر واضف ماء الغسل في كل مرة الى القنينة الحجمية، ثم اكمل الحجم الى ١٠٠٠ سم٣ باضافة ماء مقطر سد فوهة القنينة ورج المحلول الى ان يتجانس.

جـ — النسيج:

١ — املأ السحاحة بمحلول HCl القياس ٠,١ عياري.

٢ – ضع ٥ سم³ من المزيج في دورق ايرلنماير نظيف واضف قطرة من الكاشف فينولفثالين يصبح لون المحلول وردي.

٣ – ضع الايرلنماير على قاعدة الحامل الحديدي تحت السحاحة مباشرة ثم افتح صنبور السحاحة وابدأ بالتسحيح الى ان يتغير لون المحلول في الايرلنماير من اللون الوردي الى عديم اللون وسجل حجم الحامض اللازم للتفاعل.

٤ – بعد التسحيح الاول اضف قطرة واحدة من الكاشف مثيل البرتقال الى نفس المحلول في الايرلنماير.

٥ – ابدأ بالتسحيح الثاني الى ان يتغير لون المحلول في الدورق من عديم اللون الى لون وردي، سجل حجم HCl اللازم للتعادل في التسحيح الثاني.

٦ – احسب تركيز كل من NaOH و Na_2CO_3 حسب المعادلات الآتية:

نفرض حجم HCl اللازم للتعادل في التسحيح الاول =س

ونفرض حجم HCl اللازم للتعادل في التسحيح الثاني =ص

∴ س – ص =سم³ حجم HCl اللازم لتعادل NaOH في المزيج

$$ح_{NaOH} \times ع_{NaOH} = ح_{HCl} \times ع_{HCl}$$

وبما ان $ع = \frac{و}{م}$

$$\therefore ح_{NaOH} \times م = ح_{HCl} \times ع_{HCl}$$

$$و = \frac{م \times ح_{HCl} \times ع_{HCl}}{ح_{NaOH}}$$

$$و_{NaOH} = \frac{٤٠ \times (س-ص) \times ٠,١}{٥}$$ =غم/لتر NaOH في المحلول

اما تركيز Na_2CO_3 في المزيج يكون:

ص × ٢ = ٢ص سم^{3} حجم HCl اللازم لتعادل Na_2CO_3 في المزيج

∴ و Na_2CO_3 = $\frac{٥٣ \times (٢ص) \times ٠,١}{٥}$ = غم/لتر Na_2CO_3 في المزيج

التجربة التاسعة

ايجاد كمية الامونيا في املاح الامونيوم

الادوات المستعملة:

١ — حامل حديدي

٢ — حامل ثلاثي

٣ — شبكة نحاسية مغطاة بالاسبست

٤ — دورق ايرلنماير

٥ — بيكر عدد (٢)

٦ — قنينة حجمية

٧ — مصباح بنزن

٨ — سحاحة سعة ٢٥سم^3

٩ — ماصة سعة ٥سم^3

المواد المستعملة:

١ — هيدروكسيد الصوديوم.

٢ — حامض النتريك.

٣ — كلوريد الامونيوم.

٤ — فينولفثالين.

العمــل:

أ — تحضير محلول قياس من حامض النتريك عياري (٠,١) يستخرج اللازم لتحضير ٥٠سم^3 من حامض النتريك ٠,١ عياري حسب القانون الآتي:

$$\text{الحجم اللازم من } HNO_3 = \frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{\text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية} \times ١٠٠٠}$$

مكافيء HNO_3 = $\frac{١×١+١×١٤+٣×١٦}{١}$ = ٦٣غم

الحجم اللازم لـ HNO_3 = $\frac{٥٠×٠,١×٦٣}{١٠٠٠×٠,٦٩٥×١,٤٢}$ = ٠,٣٧سم[٣]

ضع ٠,٣٧سم[٣] من حامض النتريك المركز في قنينة حجمية سعتها ٥٠سم[٣] ثم اضف ماء مقطر الى حد العلامة.

ب — تحضير ٢٠سم[٣] من محلول هيدروكسيد الصوديوم (٢) عياري استخرج الوزن اللازم لتحضير المحلول المذكور حسب المعادلة الآتية:

الوزن اللازم لـ $NaOH$ = $\frac{\text{الوزن المكافيء × العيارية × الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$

الوزن المكافيء لـ $NaOH$ = $\frac{٢٣+١٦+١}{١}$ = ٤٠غم

∴ وزن $NaOH$ = $\frac{٢٠×٢×٤٠}{١٠٠٠}$ = ١,٦غم

زن ١,٦غم من $NaOH$ ثم ضعه في بيكر نظيف وجاف واضف اليه ٢٠سم[٣] من ماء مقطر رج المحلول الى ان يذوب هيدروكسيد الصوديوم.

جـ — تهيئة النموذج: اذب ١غم من كلوريد الامونيوم في ٢٠سم[٣] من الماء المقطر.

د — التسحيح:

١ — اضف ٢٠سم[٣] من هيدروكسيد الصوديوم الى النموذج (وهو ٢٠سم[٣] من كلوريد الامونيوم).

٢ — اغلي المزيج لمدة ربع ساعة الى ان يتطاير جميع غاز الامونيا المتحرر من تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع كلوريد الامونيوم كما في المعادلة الآتية:

$$NaOH + NH_4Cl \longrightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

ويمكن التأكد من تطاير جميع غاز الأمونيا المتحرر بتقريب ورقة عباد الشمس الحمراء المبللة من فوهة البيكر فاذا لم يتغير لون الورقة فهذا يدل على ان غاز الامونيا قد تطاير.

٣ — املأ السحاحة بمحلول قياس من حامض النتريك ٠,١ عياري، ثم ثبت السحاحة على حامل حديدي بصورة عمودية.

٤ — برد المزيج ثم ضعه في قنينة حجمية سعتها ٢٥٠سم٣ اغسل البيكر عدة مرات بماء مقطر واضف ماء الغسل الى القنينة الحجمية ثم اكمل الحجم الى ٢٥٠سم٣ باضافة ماء مقطر.

٥ — ضع ٢٠سم٣ من هذا المحلول المخفف في دورق ايرلنماير نظيف وجاف، واضف اليه قطرة من صبغة فينولفثالين يتلون المحلول بلون وردي.

٦ — ضع دورق الايرلنماير على قاعدة الحامل الحديدي تحت السحاحة مباشرة، ثم افتح صنبور السحاحة بحيث يصب محتوياتها في الدورق، رج الدورق بصورة مستمرة الى ان يتغير لون المحلول في الدورق من اللون الوردي الى عديم اللون، وهذا يشير الى نقطة التعادل.

٧ — سجل حجم حامض النتريك اللازم للتعادل وكرر عملية التعادل ثلاث مرات ثم استخرج معدل حجم الحامض اللازم للتعادل.

٨ — استخرج نسبة غاز الامونيا في النموذج حسب المعادلات الآتية.

$$ح_{HNO_3} \times ع_{HNO_3} = ح_{NaOH} \times ع_{NaOH}$$ (بعد التخفيف والتفاعل)

$$ح_{HNO_3} \times ٠,١ = ٢٠ \times ع_{NaOH}$$ (بعد التفاعل والتخفيف)

$$ع_{NaOH} = \frac{حجم\ HNO_3 \times ٠,١}{٢٠}$$ (بعد التفاعل والتخفيف)

حجم NaOH غير المتفاعل قبل التخفيف × عيارية NaOH = حجم NaOH غير المتفاعل بعد التخفيف × عيارية NaOH بعد التخفيف

∴ ح × ٢ = ٢٥٠ × (حجم HNO_3 × ٠,١ / ٢٠) بالاستعاضة

↓

NaOH غير المتفاعل

∴ حجم NaOH غير المتفاعل = (حجم HNO_3 × ٢٥٠ × ٠,١) / (٢٠ × ٢) = سم٣ •

∴ ٢٠ - حجم NaOH غير المتفاعل = سم٣ حجم القاعدة المتفاعلة .

٢٠ - (حجم HNO_3 × ٢٥٠) / ٤ = (٨٠ - (حجم HNO_3 × ٢٥٠ سم٣)) / ٤

حجم NaOH المتفاعل .

الحجم NaOH / ٢٠	الوزن NaOH / ١,٦
(٨٠ - (حجم HNO_3 × ٢٥٠)) / ٤	س

وزن NaOH المتفاعل = (٨٠ - (حجم HNO_3 × ٢٥٠)) / (٤ × ٢٠) × ١,٦

= (٨٠ - (حجم HNO_3 × ٢٥٠)) / ٥٠ غم وزن NaOH المتفاعل

$$\frac{NaOH}{٤٠} \qquad \frac{NH_3}{١٧}$$

$$\frac{٨٠ - (\text{حجم}\ HNO_3 \times ٢٥٠)}{٥٠} \qquad \text{س}$$

$$\text{وزن}\ NH_3\ \text{في الملح} = \frac{٨٠ - (\text{حجم}\ HNO_3 \times ٢٥٠)}{٥٠ \times ٤٠} \times ١٧\ \text{غم}$$

التجربــة العاشرة

معايرة محلول برمنكنات البوتاسيوم

الادوات المستعملة: نفس ادوات التجربة التاسعة.

المواد المستعملة:

١ - برمنگنات البوتاسيوم.
٢ - اوكزالات الصوديوم.
٣ - حامض الكبريتيك ٢ع.

العمـــل:

أ - تحضير محلول برمنگنات البوتاسيوم:

ان برمنگنات البوتاسيوم ليست مادة قياسية من الدرجة الاولى، اذ يصعب الحصول عليها بحالة تامة النقاوة وذلك لأحتوائها على مقدار من ثاني اوكسيد المنغنيز، كما ان الماء المقطر الذي يحضر منه محلول برمنگنات البوتاسيوم قد يحتوي على بعض الشوائب التي تسبب تفكك البرمنگنات. واذا وجد ثاني اوكسيد المنغنيز في محلول البرمنگنات فانه يسبب تفكك البرمنگنات بصورة مستمرة ولو ببطء. ولهذه الاسباب لا يصح تحضير محلول قياس لبرمنگنات البوتاسيوم بالوزن المباشر للمادة واذابتها في الماء المقطر.

اذ يجب ترشيح محلول البرمنگنات اولاً خلال صوف الزجاج، او بودقة مسامية وذلك لفصل ثاني اوكسيد المنغنيز الموجود في المحلول، ويجمع الراشح النقي في قنينة معتمة او قهوائية اللون. اذ ان الضوء المباشر يعمل على تفكك البرمنگنات.

وتستخرج عيارية المحلول المحضر بعد ذلك بواسطة محلول قياس من اوكزلات الصوديوم.

$$\text{الوزن اللازم لـ } KMnO_4 = \frac{\text{مكافيء } KMnO_4 \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$$

$$\text{مكافيء } KMnO_4 = \frac{٤\times١٦+٥٥+٣٩}{٥} = ٣١,٦ \text{غم}$$

$$\therefore \text{ وزن } KMnO_4 \text{ اللازم} = \frac{١٠٠\times٠,١\times٣١,٦}{١٠٠٠} = ٠,٣١٦ \text{غم}$$

زن ٠,٣١٦ غم من برمنگنات البوتاسيوم، وتنقل المادة الى بيكر سعته ٢٥٠سم٣، ومن ثم يضاف عليها ١٠٠سم٣ من الماء المقطر. يغطي البيكر بواسطة زجاجة ساعة، ثم يسخن المحلول حتى الغليان، و يترك المحلول يغلي لمدة ربع ساعة تقريباً. يبرد المحلول بعد ذلك لدرجة حرارة المختبر، ثم يرشح خلال صوف زجاج، وبجمع الراشح في قنينة حجمية.

ب — تحضير محلول قياس من اوكزالات الصوديوم:

استخرج الوزن اللازم لتحضير ٥٠سم٣ من محلول قياس لاوكزالات الصوديوم ٠,١ عياري من القانون الآتي:

$$\text{الوزن اللازم لـ } Na_2C_2O_4 = \frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$$

$$\text{الوزن المكافيء لـ } Na_2C_2O_4 = \frac{٤\times١٦+٢\times١٢+٢\times٢٣}{٢} = ٦٧ \text{غم}$$

$$\text{وزن } Na_2C_2O_4 \text{ اللازم} = \frac{٥٠\times٠,١\times٦٧}{١٠٠٠} = ٠,٣٣٥ \text{ غم}$$

يوضع قليل من اوكزالات الصوديوم النقية في بيكر صغير ويجفف في فرن لمدة ساعتين بدرجة ١٠٥-١١٠°م، ومن ثم تبرد المادة الى درجة حرارة المختبر.

زن بالضبط ٠,٣٣٥ غم من اوكزالات الصوديوم المجفف انقل المادة الى قنينة حجمية سعتها ٥٠سم٣. اضف ماء مقطر الى اوكزالات الصوديوم، رج المحلول الى ان يذوب اوكزالات الصوديوم، ثم اكمل الحجم الى حد العلامة.

حـ ــ التسحيح :

١ ــ ضع ٥ سم٣ من محلول برمنگنات البوتاسيوم المحضر في قنينة حجمية سعتها ٥٠ سم٣، واكمل الحجم باضافة ماء مقطر الى حد العلامة، بهذه العملية قد خففت البرمنگنات ١٠ مرات.

٢ ــ املأ السحاحة والنهاية المدببة بمحلول برمنگنات البوتاسيوم المخفف، ثم ثبت السحاحة بصورة عمودية على حامل حديدي.

٣ ــ ضع ٥ سم٣ من محلول اوكزالات الصوديوم القياس ٠,١ عياري في قنينة حجمية سعتها ٥٠ سم٣، واكمل الحجم باضافة ماء مقطر الى حد العلامة. بهذه العملية قد خففت محلول اوكزالات الصوديوم ١٠ مرات، واصبحت عيارية المحلول القياس ٠,٠١ حسب القانون العام:

$$ح \times ع = حَ \times عَ$$

$$٥ \times ٠,١ = ٥٠ \times عَ$$

$$عَ = \frac{٥ \times ٠,١}{٥٠} = ٠,٠١ \text{ عياري}$$

٤ ــ ضع ١٠ سم٣ من محلول اوكزالات الصوديوم في دورق ايرلنماير ثم اضف اليه ٥ سم٣ من حامض الكبريتيك (٢ع).

٥ ــ سخن محلول الدورق الى حوالي ٧٠°م بواسطة حمام مائي.

٦ ــ ضع دورق الايرلنماير تحت السحاحة وافتح الصنبور مع رج الدورق لحين ان تترك القطرة الأخيرة من البرمنگنات لونا وردياً ثابتا. سجل حجم محلول البرمنگنات المضاف من السحاحة.

٧ ــ كرر العملية ثلاث مرات واحسب معدل حجم برمنگنات البوتاسيوم اللازم لأكسدة اوكزالات الصوديوم.

٨ ــ استخرج عيارية البرمنگنات من القانون العام

$$ح_{KMnO_4} \times ع_{KMnO_4} = ح_{Na_2C_2O_4} \times ع_{Na_2C_2O_4}$$

$$ع_{KMnO_4} = \frac{١٠ \times ٠,٠١}{ح_{KMnO_4}}$$

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \xrightarrow{٧٠°م} K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

التجربة الحادية عشر

معايرة حامض الاوكزاليك

الادوات المستعملة: نفس ادوات التجربة العاشرة.

المواد المستعملة:

١ — حامض الاوكزاليك.

٢ — برمنگنات البوتاسيوم.

٣ — حامض الكبريتيك (٢) عياري.

العمـــل:

أ — حضر محلول برمنگنات البوتاسيوم وجد عياريته كما في التجربة العاشرة.

ب — حضر محلول حامض الاوكزاليك حسب القانون الاتي:

$$\text{الوزن اللازم لـ } H_2C_2O_4 = \frac{\text{مكافيء الحامض} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$$

$$\text{مكافيء } H_2C_2O_4 = \frac{٤\times١٦+٢\times١٢+٢\times١}{٢} = ٤٥ \text{ غم}$$

$$\therefore \text{ وزن } H_2C_2O_4 = \frac{٥٠\times٠,١\times٤٥}{١٠٠٠} = ٠,٢٢٥ \text{غم}$$

زن ٠,٢٢٥ غم من حامض الاوكزاليك وضعه في قنينة حجمية سعتها ٥٠سم^٣، ثم اضف مقداراً من ماء مقطر، رج القنينة الى ان يذوب حامض الاوكزاليك، ثم اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر.

التسحيح:

١ — املأ السحاحة والنهاية المدببة لها بمحلول برمنگنات البوتاسيوم القياس ٠,٠١ عياري. ثم ثبتها على حامل حديدي بصورة عمودية.

٢ — ضع ٥سم[٣] من محلول حامض الاوكزاليك في قنينة حجمية سعتها ٥٠سم[٣]، ثم اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر و بذلك يخفف محلول الحامض ١٠ مرات.

٣ — ضع ١٠سم[٣] من محلول حامض الاوكزاليك المخفف في دورق ايرلنماير، ثم تسخن المحلول الى درجة ٧٠ْم بواسطة حمام مائي. واضف اليه ٥سم[٣] من حامض الكبريتيك (٢) عياري.

٤ — ضع دورق الايرلنماير تحت السحاحة، ثم افتح صنبور السحاحة بحيث تصب محتويات السحاحة في دورق الايرلنماير. مع رج مستمر للدورق الى ان تسبب القطرة الاخيرة من محلول برمنگنات البوتاسيوم تلون المحلول في الدورق بلون وردي ثابت. سجل حجم البرمنگنات.

٥ — كرر العملية ثلاث مرات ثم احسب معدل حجم برمنگنات البوتاسيوم اللازم للتفاعل.

٥ — احسب عيارية حامض الاوكزاليك حسب القانون الآتي:

$$ح_{H_2C_2O_4} \times ع_{H_2C_2O_4} = ح_{KMnO_4} \times ع_{KMnO_4}$$

$$ع_{H_2C_2O_4} = \frac{ح_{KMnO_4} \times ٠,٠١}{١٠}$$

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \xrightarrow{٧٠ْم} K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

التجربة الثانية عشر

ايجاد كمية ايونات الحديدوز او النسبة المئوية للحديد في النموذج

الادوات:

١ — سحاحة.

٢ — ماصة

٣ — قنينة حجمية سعتها ٥٠سم^3

٤ — مصباح نيزن

٥ — حامل ثلاثي

٦ — شبكة نحاسية مغطاة بالاسبست

٧ — بيكر عدد ثلاثة

٨ — دورق ايرلنماير

٩ — قمع زجاجي

المواد المستعملة:

١ — برمنگنات البوتاسيوم

٢ — اوكزالات الصوديوم

٣ — كبريتات الحديدوز

٤ — حامض الكبريتيك ١ع.

العمـــل:

أ — تحضير محلول قياس من برمنگنات البوتاسيوم:
حضر محلول قياس من برمنگنات البوتاسيوم ٠,٠١ عياري كما في التجربة العاشرة.

ب — حضر محلول قياس من اوكزالات الصوديوم كما في التجربة العاشرة.

جـ — تحضير ١٠٠٠سم^3 من محلول حامض الكبريتيك ١ع:
استخرج الحجم اللازم من H_2SO_4 تخفيفه الى ١٠٠٠سم^3 من القانون الآتي:

$$\text{حجم } H_2SO_4 = \frac{\text{مكافيء الحامض} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{\text{الوزن النوعي} \times \text{النسبة المئوية} \times ١٠٠٠}$$

$$\text{مكافيء } H_2SO_4 = \frac{١\times٢+٣٢+١٦\times٤}{٢} = ٤٩ \text{غم}$$

$$\therefore \text{حجم } H_2SO_4 = \frac{٤٩\times١\times١٠٠٠}{١,٨٤\times٠,٩٦\times١٠٠٠} = ٢٨ \text{سم}^٣$$

اضف ٢٨ سم^٣ من حامض الكبريتيك المركز الى ٥٠٠ سم^٣ من الماء المقطر في قنينة حجمية سعتها ١٠٠٠ سم^٣ بهدوء وببطء مع تبريد مستمر ثم اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر.

العمـل:

١ – املأ السحاحة والنهاية المدببة لها بمحلول برمنگنات البوتاسيوم وثبتها على حامل حديدي بصورة عمودية.

٢ – عير برمنگنات البوتاسيوم بواسطة اوكزالات الصوديوم القياس كما في التجربة العاشرة.

٣ – ضع ١٠ سم^٣ من النموذج الذي يحتوي على ايونات الحديدوز في دورق ايرلنماير نظيف وجاف.

٤ – اضف اليه ٥ سم^٣ من حامض الكبريتيك (١ع).

٥ – سخن المحلول بواسطة حمام مائي الى درجة ٧٠°م.

٦ – ضع دورق الايرلنماير على قاعدة الحامل الحديدي تحت السحاحة وافتح صنبور السحاحة بحيث تصب محتوياتها في الدورق، استمر في اضافة البرمنگنات مع رج الدورق الى ان يتغير لون المحلول في الدورق الى لون وردي. سجل حجم البرمنگنات، كرر العملية ثلاث مرات، ثم استخرج معدل حجم برمنگنات البوتاسيوم للتفاعل.

٧ – احسب تركيز ايونات الحديدوز حسب القانون الآتي:

$$\text{ح}_{\text{النموذج}} \times \frac{\text{و}}{\text{م}} = \text{ح}_{KMnO_4} \times \text{ع}_{KMnO_4}$$

حيث ان (و) تركيز ايونات الحديدوز و(م) مكافيء الحديد

$$\therefore \text{و} = \frac{\text{م} \times \text{ح}_{KMnO_4} \times \text{ع}_{KMnO_4}}{\text{ح}_{\text{النموذج}}}$$

$$\text{و} = \frac{\text{٥٦} \times \text{ح}_{KMnO_4} \times \text{٠,٠١}}{\text{١٠}} = \text{غم/لتر}$$

التجربـة الثالثة عشر

ايجاد النسبة المئوية لكمية الكالسيوم في النموذج

الادوات المستعملة:

١ ـ انبوبة سنترفيوج .

٢ ـ جهاز سنترفيوج .

٣ ـ سحاحة سعة ٢٥سم^{٣} .

٤ ـ ماصة سعة ٥سم^{٣}.

٥ ـ حامل حديدي .

٦ ـ حامل ثلاثي .

٧ ـ مشبك نحاس مغطاة بالاسبست .

٨ ـ دورق ايرلنماير.

٩ ـ قنينة حجمية سعة ٥٠سم^{٣}.

١٠ ـ بيكر عدد (٢) .

١١ ـ قمع زجاجي .

المواد المستعملة:

١ ـ برمنكنات البوتاسيوم .

٢ ـ اوكزالات الصوديوم .

٣ ـ اوكزالات الامونيوم ٤٪ .

٤ ـ نموذج يحتوي على الكالسيوم (بيكاربونات الكالسيوم) .

٥ ـ محلول هيدروكسيد الامونيوم المخفف .

٦ ـ حامض الكبريتيك ١ع .

العمـل:

١ ـ يحضر كل من محلول برمنكنات البوتاسيوم ومحلول اوكزالات الصوديوم كما هو في التجربة العاشرة .

٢ ـ تحضير اوكزالات الامونيوم ٤٪ .

زن ٤ غم من اوكزالات الامونيوم، ثم ضعه في قنينة حجمية سعتها ١٠٠سم³، اضف اليه مقداراً من الماء المقطر، رج المحلول الى ان يذوب جميع اوكزالات الامونيوم. اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر.

٣ — تحضير محلول مخفف من هيدروكسيد الامونيوم:

ضع ٣سم³ من هيدروكسيد الامونيوم المركز في قنينة حجمية سعتها ١٠٠سم³، ثم اكمل الحجم الى حد العلامة بأضافة ماء مقطر.

٤ — تحضير حامض الكبريتيك (١ع):

ضع ٥٠٠سم³ من الماء المقطر في قنينة حجمية سعتها ١٠٠٠سم³: ثم اضف اليه ٢٨سم³ من الحامض الكبريتيك المركز ببطء وتدريجياً مع الرج والتبريد المستمر. ثم اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر.

٥ — التسحيح:

أ — املأ السحاحة والنهاية المدببة لها بمحلول برمنگنات البوتاسيوم، ثم ثبتها بصورة عمودية على حامل حديدي.

ب — عاير برمنگنات البوتاسيوم بواسطة اوكزالات الصوديوم القياس كما هو في التجربة العاشرة.

حـ — ضع ٢سم³ من النموذج في انبوبة سنترفيوج نظيفة وجافة ثم اضف اليه ٢سم³ من الماء المقطر.

د — اضف ١سم³ من محلول اوكزالات الامونيوم ٤٪ الى النموذج، رج المزيج جيداً، ثم اتركه لمدة ١٠ دقائق.

هـ — ضع انبوبة سنترفيوج في جهاز السنترفيوج، افتح الجهاز على ٢٠٠٠ دورة/دقيقة لمدة ٢٠ دقيقة.

و — اسكب الراشح واغسل الراسب في انبوبة السنترفيوج باضافة ٣سم³ من محلول هيدروكسيد الامونيوم.

ز — ضع انبوبة سنترفيوج ثانية في الجهاز وافتح الجهاز لمدة ١٠ دقائق. ثم اسكب الراشح واضف ٢سم³ من حامض الكبريتيك (١ع). رج المزيج الى ان يذوب الراسب.

ح — ضع الانبوبة في حمام ماش الى ان تصبح درجة حرارة المحلول في الانبوبة ٧٠°م.

ط — ابدأ بعملية التسميح الى ان يصبح لون المحلول في انبوبة السنترفيوج وردي اللون. سجل حجم برمنگنات البوتاسيوم اللازم للاكسدة.

معادلات التفاعل:

$$Ca^{++} + (NH_4)_2 C_2O_4 \longrightarrow CaC_2O_4 + NH_4^+$$

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \xrightarrow{\text{٧٠°م}} K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

من المعادلات التفاعل نلاحظ ان:

كل (٢٠غم) مكافيء Ca^{++} واحد /// ١٠٠٠سم٣ من ١ع

∴ ٠,٠٢غم من Ca^{++} /// ١سم٣ من $KMnO_4$ ١ع

اي ٠,٠٠٠٢غم من Ca^{++} /// ١سم٣ من $KMnO_4$ ٠,٠١ع

او ٠,٢ ملغم من Ca^{++} /// ١سم٣ من $KMnO_4$ ٠,٠١ع

∴ النسبة المئوية للكالسيوم بالملغم = حجم البرمنگنات × ٠,٢ × $\frac{١٠٠}{٢}$

التجربة الرابعة عشر

الاكسدة باليود

يعتبر اليود من العوامل المؤكسدة، ولكنه اضعف من برمنكنات البوتاسيوم او ثاني كرومات البوتاسيوم. ويمكنه اكسدة العوامل المختزلة مثل كلوريد القصديروز وحامض الكبريتوز، وثايوسلفات الصوديوم في محيط حامض. اما اذا عومل محلول يحتوي على ايونات الأيوديد في محيط متعادل او حامض مع عامل مؤكسد قوي، فان الأيوديد يسلك في هذه الحالة كعامل مختزل اي يتأكسد الى يود. ويمكن تقدير اليود المتحرر في هذه التفاعلات وذلك بالتسحيح مقابل عامل مختزل مثل ثايو سلفات الصوديوم:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10I^- \longrightarrow 2Mn_2^+ + 5I_2 + 8H_2O$$

$$2Cu_2 + 4I^- \longrightarrow Cu_2I_2 + I_2$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \longrightarrow 2H_2O + I_2$$

معايرة ثايوسلفات الصوديوم

الادوات المستعملة:

١ — سحاحة سعة ٢٥سم^3
٢ — ماصة ٥سم^3
٣ — قنينة حجمية سعة ١٠٠سم^3
٤ — حامل حديدي
٥ — دورق ايرلنماير
٦ — بيكر عدد (٢)
٧ — قمع زجاجي
٨ — ميزان مع علبة الأثقال.

المواد المستعملة:

١ — اليود
٢ — يوديد البوتاسيوم
٣ — ثايوسلفات الصوديوم
٤ — النشاء
٥ — محلول حامض الكبر يتيك ١ع.

العمـــل:

أ — تحضير محلول قياس من محلول اليود:

زن ٢٠غم من يوديد البوتاسيوم وضعه في قنينة حجمية سعتها لتر، ثم اضف اليه ٥٠٠سم^3 ماء مقطر رج المزيج الى ان يذوب جميع يوديد البوتاسيوم. اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر.

استخرج الوزن اللازم من اليود لتحضير ١٠٠سم^3 من محلول اليود (٠,٠١) عياري حسب القانون الآتي:

$$\text{وزن اليود اللازم} = \frac{\text{وزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠}$$

$$= \frac{١٠٠ \times ٠,٠١ \times ١٢٧}{١٠٠٠} = ٠,١٢٧ \text{غم}$$

زن ٠,١٢٧ غم من اليود وضعه في قنينة حجمية سعتها ١٠٠سم[٣] ثم اضف اليه ٥٠سم[٣] من محلول يوديدالبوتاسيوم رج المزيج الى ان يذوب اليود. ثم اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة محلول يوديد البوتاسيوم.

ب — تحضير محلول ثايوسلفات الصوديوم:

استخرج الوزن اللازم من ثايوسلفات الصوديوم اذابته في ١٠٠سم[٣] من ماء مقطر لتحضير ٠,٠١ عياري منها حسب المعادلة الآتية:

$$\text{الوزن اللازم لـ } Na_2S_2O_3 = \frac{\text{وزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$$

$$\text{الوزن المكافيء لـ } Na_2S_2O_3 = \frac{٣ \times ١٦ + ٢ \times ٣٢ + ٢ \times ٢٣}{١} = ١٥٨ \text{غم}$$

$$\therefore \text{وزن } Na_2S_2O_3 = \frac{١٠٠ \times ٠,٠١ \times ١٥٨}{١٠٠٠} = ٠,١٥٨ \text{غم}$$

زن ٠,١٥٨ غم من ثايوسلفات الصوديوم، ثم ضعها في قنينة حجمية سعتها ١٠٠سم[٣]، اضف اليها مقداراً من الماء المقطر، رج المزيج الى ان يذوب جميع الثايوسلفات. اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر.

جـ — تحضير محلول النشأ ١٪:

زن (٥) غرامات من النشأ القابل للذوبان في الماء، ضعها في بيكر نظيف واضف اليها

٢٥٠سم٣ ماء مقطر حار. اغلي المحلول لمدة ربع ساعة، ثم اتركه لكي يبرد وانقل المحلول الى قنينة حجمية سعتها ٥٠٠سم٣، اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر.

د - التسحيح:

١ - املأ السحاحة والنهاية المدببة لها بمحلول ثايوسلفات الصوديوم، ثم ثبتها بصورة عمودية على حامل حديدي.

٢ - ضع ٥سم٣ من محلول اليود القياس ٠,٠١ عياري في دورق ايرلنماير نظيف وجاف.

٣ - اضف ٢سم٣ من حامض الكبريتيك ١ع الى محلول اليود.

٤ - ابدأ بالتسحيح الى ان يصبح لون محلول اليود في الدورق اصفر اللون، ثم اضف قطرة واحدة من محلول النشأ الى محلول اليود يصبح لون المحلول ازرق، استمر في عملية التسحيح الى ان يتغير لون المحلول في الدورق من الازرق الى عديم اللون، سجل حجم ثايوسلفات اللازم لاختزال اليود كرر العملية ثلاث مرات، ثم استخرج معدل حجم الثايوسلفات اللازم للتفاعل واحسب عيارية ثايوسلفات الصوديوم حسب القانون الآتي:

$$ح_{\text{اليود}} \times ع_{\text{اليود}} = ح_{\text{ثايوسلفات}} \times ع_{\text{ثايوسلفات}}$$

$$\therefore ع_{\text{ثايوسلفات}} = \frac{٥ \times ٠,٠١}{ح_{\text{ثايوسلفات}}}$$

التجربة الخامسة عشر

ايجاد النسبة المئوية لليود في النموذج

الادوات المستعملة: نفس ادوات التجربة الرابعة عشر.

المواد المستعملة: نفس مواد التجربة الرابعة عشر.

العمل:

أ — تحضير محلول قياس من ثايوسلفات الصوديوم ٠,٠١ عياري:
يحضر هذا المحلول كما في التجربة الرابعة عشر، وكذلك بالنسبة لمحلول اليود القياس.

ب — التسحيح:

١ — املأ السحاحة والنهاية المدببة لها بمحلول ثايوسلفات الصوديوم، ثم ثبتها على حامل حديدي بصورة عمودية.

٢ — عير محلول ثايوسلفات الصوديوم بواسطة محلول قياس من محلول اليود كما في التجربة الرابعة عشر.

٣ — ضع ٥ سم^3 من النموذج في دورق ايرلنماير نظيف وجاف، ثم اضف اليه ٢ سم^3 من حامض الكبريتيك ١ع.

٤ — ابدأ بالتسحيح الى ان يصبح لون النموذج اصفر، اضف قطرة واحدة من محلول النشأ الى النموذج واستمر بعملية التسحيح الى ان يتغير لون النموذج الى عديم اللون سجل حجم ثايوسلفات اللازم لأختزال اليود ثم احسب النسبة المئوية لليود حسب الطريقة الآتية:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

نلاحظ من معادلة التفاعل ان كل وزن مكافيء واحد من اليود يكافيء وزن مكافيء واحد من ثايو سلفات الصوديوم

وبما ان مكافيء اليود = $\frac{\text{الوزن الذري}}{\text{عدد الالكترونات}} = \frac{١٢٧}{١} =$ ١٢٧ غم

ومكافيء محلول ثايوسلفات الصوديوم = ١٠٠٠ سم^{٣} من محلول (١ع)

∴ ١٢٧ غم من اليود /// ١٠٠٠ سم^{٣} من ثايوسلفات الصوديوم (١ع)

١٢٧,٠ غم من اليود /// ١ سم^{٣} من ثايوسلفات الصوديوم (١ع)

٠٠١٢٧,٠ غم من اليود /// ١ سم^{٣} من ثايوسلفات الصوديوم (٠,٠١ع)

∴ النسبة المئوية لليود = $\frac{\text{حجم ثايوسلفات} \times ٠,٠٠١٢٧}{\text{حجم النموذج}}$ × ١٠٠ = ٪غم

التجربة السادسة عشر

ايجاد نسبة النحاس في النموذج

الادوات المستعملة: نفس ادوات التجربة السابقة.

المواد المستعملة:

١ — محلول قياس من ثايوسلفات الصوديوم (٠,٠١) عياري.
٢ — حامض الكبريتيك (١ع).
٣ — يوديد البوتاسيوم.
٤ — نموذج يحتوي على ايونات النحاس.

العمــل:

١ — ضع ٥ سم٣ من النموذج في انبوبة اختبار نظيفة وجافة.
٢ — اضف اليه ٢ سم٣ من حامض الكبريتيك (١ع) رج المزيج.
٣ — اضف ٢غم من يوديد البوتاسيوم الى النموذج المحمض.
٤ — املأ السحاحة والنهاية المدببة لها بمحلول ثايوسلفات الصوديوم القياس. ثم ثبتها بصورة عمودية على حامل حديدي.
٥ — ابدأ بعملية التسحيح الى ان يصبح لون المحلول في انبوبة الاختبار اصفر، ثم اضف اليه قطرة من محلول النشأ واستمر بعملية الى ان يتغير لون المحلول في انبوبة الاختبار من اللون الازرق الى عديم اللون. سجل حجم ثايوسلفات اللازم لأكمال التفاعل. كرر عملية التسحيح ثلاث مرات ثم استخرج معدل حجم ثايوسلفات الصوديوم اللازم لاختزال اليود المتحرر من تفاعل ايونات النحاس الموجود في النموذج مع يوديد البوتاسيوم كما في المغادلة الآتية:

$$2Cu_2 + 4I^- \longrightarrow Cu_2I_2 + I_2$$

٦ – استخرج نسبة النحاس في النموذج حسب القانون الآتي:
حجم ثايوسلفات × العيارية = حجم النموذج × العيارية

$$\text{العيارية} = \frac{\text{الوزن}}{\text{المكافيء}}$$

$$\text{حجم ثايوسلفات} \times \text{العيارية} = \text{حجم النموذج} \times \frac{\text{وزن النحاس}}{\text{٦٣,٥ غم / لتر}}$$

حيث ان ٦٣,٥ غم / لتر هو الوزن المكافيء للنحاس

$$\text{حجم ثايوسلفات} \times ٠,٠١ = ٥ \times \frac{\text{و}}{\text{٠,٠٦٣٥ غم / سم}^{٣}}$$

$$\therefore \text{و} = \frac{\text{حجم ثايوسلفات} \times ٠,٠١ \times ٠,٠٦٣٥}{٥} \times ١٠٠ = \text{٪ غم}$$

التجربة السابعة عشر

معايرة نترات الزئبقيك

الادوات المستعملة:

١ — جفنة خزفية نظيفة وجافة.
٢ — ماصة سعة ٥سم^3.
٣ — سحاحة سعة ٢٥سم^3.
٤ — ميزان مع علبة اثقال.
٥ — قنينة حجمية سعة ١٠٠سم^3.
٦ — حامل حديدي مع ماسك.
٧ — بيكر عدد (٢)
٨ — قمع زجاجي.

المواد المستعملة:

١ — نترات الزئبقيك.
٢ — حامض النتريك المركز.
٣ — كلور يد الصوديوم النقي.
٤ — الكاشف داي فنيل كاربازون. S-Diphenylcarbazon

العمـــل:

ان نترات الزئبقيك يتفاعل مع كلور يد الصوديوم، يتكون كلور يد الزئبقيك عديم الذوبان. اي ان ايونات الكلور تعمل على ازالة ايونات الزئبقيك في المحلول. فاذا اظهرت اية ايونات زائدة من ايونات الزئبقيك تتحد مع الكاشف داي فنيل كاربازون فيتلون المحلول بلون بنفسجي.

أ — تحضير محلول نترات الزئبقيك:

لتحضير ١٠٠سم^3 من محلول نترات الزئبقيك ٠,٠١ عياري احسب الوزن اللازم منها حسب القانون الآتي:

الوزن اللازم لـ $Hg(NO_3)_2$ = $\frac{\text{مكافيء } Hg(NO_3) \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$

الوزن المكافيء لـ $Hg(NO_3)_2$ = $\frac{٢٠٠,٦١+٢\times١٤+٢\times٣\times١٦}{٢}$ = ١٦٧,٣ غم

∴ وزن $Hg(NO_3)_2$ = $\frac{١٦٧,٣\times٠,٠١\times١٠٠}{١٠٠٠}$ = ٠,١٦٧ غم

زن ٠,١٦٧ غم من نترات الزئبقيك اللامائي. ثم ضعها في قنينة حجمية سعتها ١٠٠ سم^{٣}، اضف اليها ٥٠ سم^{٣} ماء مقطر ثم اضف ٢ سم^{٣} من حامض النتريك المركز. رج المزيج جيداً الى ان يذوب جميع نترات الزئبقيك. اكمل الحجم الى حد العلاقة باضافة ماء مقطر. بذلك يكون قد حضرت ١٠٠ سم^{٣} من محلول نترات الزئبقيك ٠,٠١ عياري.

ب ـ تحضير محلول قياس من كلوريد الصوديوم:

تحضر ١٠٠٠ سم^{٣} من محلول كلوريد الصوديوم ٠,٠١ يستخرج الوزن اللازم من كلوريد الصوديوم النقي حسب القانون الآتي:

الوزن اللازم من NaCl = $\frac{\text{الوزن المكافيء} \times \text{العيارية} \times \text{الحجم المطلوب}}{١٠٠٠}$

الوزن المكافيء لـ NaCl = $\frac{٢٣\times١+٣٥,٥\times١}{١}$ = ٥٨,٥ غم

∴ وزن NaCl = $\frac{٥٨,٥\times٠,٠١\times١٠٠٠}{١٠٠٠}$ = ٠,٥٨٥ غم

زن ٠,٥٨٥ غـم مـن كـلور يـد الـصوديـوم الـنقي والجـاف . ضـعـه في قـنينة حجمية سعتها ١٠٠٠سـم^3، ثم اضف اليه ٥٠٠سم^3 ماء مقطر. رج الخليط الى ان يذوب كلور يد الصوديوم. اكمل الحجم الى حد العلامة باضافة ماء مقطر.

جـ ــ تحضير محلول داي فنيل كار بازن:

ذوب ١٠٠ملـغـم مـن الـكاشف داي فينيل كار بازون في ١٠٠سم^3 من الكحول الاثيلي ٩٥٪ . انقل المحلول الى قنينة قهوائية اللون واحفظه في ثلاجة.

د ــ التسحيح:

١ ــ املأ السحاحة والنهاية المدببة لها بمحلول كلور يد الصوديوم القياس (٠,٠١) عياري، ثم ثبتها بصورة عمودية على حامل حديدي.
٢ ــ ضع ٥سم^3 من محلول نترات الزئبقيك في جفنة خزفية نظيفة وجافة، ثم اضف الى محلول نـترات الـزئـبـقـيك قطرة واحدة من الكاشف داي فنيل كار بازون، يتلون المحلول بلون بنفسجي.
٣ ــ ضع الجـفـنـة الخـزفـيـة عـلى قاعدة الحامل الحديدي تحت النهاية المدببة للسحاحة. افتح صنبور السحاحة مع رج الجفنة الخزفية بهدوء الى ان يتغير لون المحلول من البنفسجي الى عديم اللون. سجل حجم NaCl اللازم لترسيب ايونات Hg^{+2}
٤ ــ كرر عملية التسحيح ثلاث مرات ثم استخرج معدل حجم NaCl اللازم للتفاعل.
٥ ــ جد عيارية محلول نترات الزئبقيك حسب القانون العام:

$$ح_{NaCl} \times ع_{NaCl} = ح_{Hg(NO_3)_2} \times ع_{Hg(NO_3)_2}$$

$$ح_{NaCl} \times ٠,٠١ = ٥ \times ع_{Hg(NO_3)_2}$$

$$ع_{Hg(NO_3)_2} = \frac{ح_{NaCl} \times ٠,٠١}{٥}$$

$$2Na^+ + 2Cl^- + Hg_2^+ + 2NO_3^- \longrightarrow Na^+ + 2NO_3^- + HgCl_2 \downarrow$$

$$\left[C_6H_5-N=N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-C_6H_5 \right]^{-2} + Hg^{+2} \longrightarrow \text{محلول بنفسجي اللون}$$

التجربة الثامنة عشر

ايجاد نسبة الكلور في النموذج

الادوات المستعملة: نفس ادوات التجربة السابقة.

المواد المستعملة:

١ – نموذج يحتوي على كلور.
٢ – محلول كلوريد الصوديوم القياس (٠,٠١) عياري.
٣ – محلول نترات الزئبقيك (٠,٠١) عياري.
٤ – الكاشف داي فنيل كاربازون.

العمـــل:

أ – حضر محلول قياس من كلوريد الصوديوم ٠,٠١ عياري كما في التجربة السابقة.

ب – حضر ١٠٠ سم³ من محلول نترات الزئبقيك (٠,٠١) عياري كما في التجربة السابقة.

جـ – التصحيح:

١ – املأ السحاحة والنهاية المدببة لها بمحلول نترات الزئبقيك (٠,٠١) عياري، ثم ثبتها بصورة عمودية على حامل حديدي.
٢ – ضع ٥ سم³ من محلول كلوريد الصوديوم القياس (٠,٠١) عياري في جفنة خزفية جافة ونظيفة.
٣ – اضف اليه قطرة واحدة من الكاشف داي فنيل كاربازون.
٤ – ضع الجفنة الخزفية المحتوية على محلول كلوريد الصوديوم القياس على قاعدة الحامل الحديدي تحت السحاحة مباشرة.
٥ – افتح صنبور السحاحة. مع رج الجفنة الخزفية الى ان تغير القطرة الأخيرة من محلول نترات الزئبقيك لون المحلول في الجفنة الخزفية من عديم اللون الى لون بنفسجي فاتح. سجل حجم محلول نترات الزئبقيك اللازم للتفاعل.

٦ — كرر العملية ثلاث مرات، ثم استخرج معدل حجم محلول نترات الزئبقيك.

٧ — احسب عيارية محلول نترات الزئبقيك حسب القانون العام:

$$\text{ح}_{NaCl} \times \text{ع}_{NaCl} = \text{ح}^{١}_{Hg(NO_3)_2} \times \text{ع}_{Hg(NO_3)_2} \quad .....(١)$$

$$\therefore \text{ع}_{Hg(NO_3)_2} = \frac{\text{ح}_{NaCl} \times \text{ع}_{NaCl}}{\text{ح}^{١}_{Hg(NO_3)_2}} = \frac{٠,٠١ \times ٥}{\text{ح}^{١}_{Hg(NO_3)_2}} = \quad .....(٢)$$

٨ — ضع ٥ سم³ من النموذج في جفنة خزفية نظيفة، ثم اضف اليه قطرة من داي فنيل كاربازون.

٩ — ابدأ بعملية التسحيح الى ان يتغير لون النموذج من عديم اللون الى لون بنفسجي. سجل حجم محلول نترات الزئبقيك اللازم للتفاعل.

١٠ — كرر عملية التسحيح ثلاث مرات ثم استخرج معدل حجم محلول نترات الزئبقيك اللازم للتفاعل مع النموذج.

١١ — استخرج نسبة الكلور في النموذج(mEq/L) حسب القانون الآتي:

$$\text{ح}_{\text{النموذج}} \times \text{ع}_{\text{النموذج}} = \text{ح}^{٢}_{Hg(NO_3)_2} \times \text{ع}_{Hg(NO_3)_2}$$

بما ان عيارية النموذج هي عبارة عن تركيز الكلورايد في النموذج

$$\therefore \text{تركيز } Cl = \frac{\text{ح}^{٢}_{Hg(NO_3)_2} \times \text{ع}_{Hg(NO_3)_2}}{\text{ح}^{١}_{\text{النموذج}}}$$

وبتعويض عيارية $Hg(NO_3)_2$ بما تساوي في المعادلة رقم (٢)

$$\therefore \text{تركيز } Cl = \frac{\dfrac{ح٢_{Hg(NO_3)_2} \times ٠,٠١\times٥}{ح١_{Hg(NO_3)_2}}}{٥}$$

حيث حجم النموذج = ٥ سم٣

$$\therefore \text{تركيز } Cl = \frac{ح٢_{Hg(NO_3)_2} \times ٠,٠١}{ح١_{Hg(NO_3)_2}}$$

بما ان عياري (١) = ١٠٠٠ mEq/L

∴ ٠,٠١ عياري = ١٠ mEq/L

$$\therefore \text{تركيز } Cl \text{ بـ } (mEq/L) = \frac{\text{حجم } Hg(NO_3)_2 \text{ اللازم لمعايرة النموذج}}{\text{حجم } Hg(NO_3)_2 \text{ اللازم لمعايرة } NaOH \text{ القياس}} \times ١٠$$

حيث ان (ح٢) هو حجم $Hg(NO_3)_2$ اللازم لمعايرة النموذج و(ح١) حجم $Hg(NO_3)_2$ اللازم لمعايرة كلوريد الصوديوم القياس.

مصادر القسم العملي

1. Vogel "ATexetbook of Quantitatise - Imarganic analysis" Longmanns, London 1964.
2. James T. Dabbins "Semi-Micro Qualitatiue New Yourk. John Willy & Sons, INC. 1951.
3. Morrison "Systematic Qualitatine - analysis" Butterworths, London. 1961.
4. Holdeness & Lambert "Problems and worked Examples in Chemistry" Hinnann Educational books, London, 1965.

محتويات الكتاب

القسم النظري

القسم العملي: